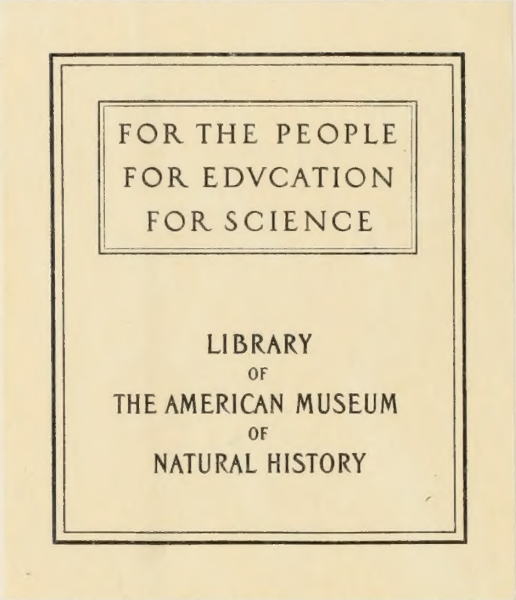
5.06 (492) A
8

Q57
.H63A7
*



Bound at
A.M.N.H.
1908

4/19/31-J.M.
LIBRARY
OF THE
AMERICAN MUSEUM
OF NATURAL HISTORY

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

506.(492)A
E

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME XIII.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1908.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM

TABLE DES MATIÈRES.

H. Kamerlingh Onnes et ses collaborateurs. Contributions à la connaissance de la surface ψ de van der Waals. *Suite*..... Page 1
J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires..... „ 17
J. D. van der Waals Jr. Sur la question de la longueur d'onde des rayons Roentgen..... „ 91
C. H. Wind. Une hypothèse concernant l'origine des rayons Roentgen „ 94
W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges..... „ 100
W. J. H. Moll. La dispersion du sel gemme..... „ 135
W. H. Julius. Longueurs d'onde de bandes d'émission et d'absorption observées dans l'infra-rouge..... „ 143
N. H. Swellingrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre..... „ 151
J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires..... „ 199
P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales..... „ 260
Ph. Kohnstamm. Équilibres dans les systèmes binaires..... „ 291
H. Bremekamp. Considérations sur les formules de Dispersion..... „ 316
H. G. van de Sande Bakhuyzen. La réfraction astronomique d'après une distribution de la température atmosphérique déduite de sondages en ballon..... „ 342
M. W. Beyerinck. Fermentation lactique dans le lait..... „ 357
H. J. Hamburger et E. Hekma. Sur la phagocytose..... „ 379
J. P. van der Stok. Une méthode générale d'analyse de courbes de fréquence..... „ 405
H. J. Hamburger. Sur une méthode d'extraction des enzymes et pro-enzymes de la muqueuse du canal digestif et la détermination de leur distribution topique..... „ 428

J. C. Kluyver. Sur la surface minima cyclique..... Page 443
J. C. Kapteyn. Sur la densité stellaire moyenne à des distances différentes du système solaire..... „ 458
J. D. van der Waals Jr. La valeur de la self-induction dans la théorie des electrons..... „ 471
Z. P. Bouwman. Contribution à la connaissance des surfaces à courbure moyenne constante..... „ 476
H. A. Lorentz. La liquéfaction de l'hélium..... „ 492
Programme de la Société pour l'anneé 1908..... Pages I-XXXII
J. Bosscha. Note relative à la remarque de Huygens sur les démonstrations géometriques de la Dioptrique de Descartes „ VIII
Questions mises au concours..... „ XIX
A. W. Nieuwenhuis. Les sciences ethnologiques, leur signification et leur utilité, considérées au point de vue des conditions sociales dans l'archipel des indes néerlandaises..... „ XIX

Corrections du Tome XIII.

Page 359, *ligne* 2 *d'en-bas*: 1000 cm³ *lisez* 100 cm³.
„ 377, ligne 7: pas usage de lait aigri;
ajoutez: mais de lait ordinaire.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

CONTRIBUTIONS À LA CONNAISSANCE DE LA SURFACE ψ DE VAN DER WAALS.

PAR

H. KAMERLINGH ONNES et ses collaborateurs.

(*Suite*) [1]).

X.

SUR LA POSSIBILITÉ DE PRÉDIRE LES PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES EN PARTANT DE CELLES DES SUBSTANCES QUI LE COMPOSENT,

PAR

J. E. VERSCHAFFELT. [2])

---

1. Dans les pages suivantes je me propose de montrer que les propriétés particulières des mélanges peuvent être assez bien représentées par l'équation originale de VAN DER WAALS

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

où l'on pose

$$\left.\begin{aligned} a_x &= a_{11}(1-x)^2 + 2\,a_{12}\,x(1-x) + a_{22}\,x^2 \\ b_x &= b_{11}(1-x)^2 + 2\,b_{12}\,x(1-x) + b_{22}\,x^2 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

en même temps que l'on fait les hypothèses simplificatrices [3])

---

[1]) Voir ces *Archives*, (2), 12, 423, 1907.

[2]) *Vers. Kon. Akad. Amsterdam*, 27 janv. 1906; *Comm. phys. lab. Leiden*, suppl. n°. 11.

[3]) Voir le chapitre IX, A, p. 428.

$$a_{12} = \sqrt{a_{11}\, a_{22}}, \quad b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22}). \tag{3}$$

Dans les cas où nous ne disposons pas d'observations relatives aux mélanges de deux substances déterminées, il se peut que les formules ci-dessus nous permettent de prédire les propriétés des mélanges de ces deux substances, à l'aide des a et des b, donc au moyen des éléments critiques des composants. Cette circonstance pourrait être de quelque utilité pour fixer le choix des substances, dans le cas où l'on désirerait observer un phénomène déterminé.

Des formules (1), (2) et (3) nous déduisons les suivantes:

$$\left.\begin{aligned} \frac{T_{xk}}{\sqrt{p_{xk}}} &= \frac{T_{0k}}{\sqrt{p_{0k}}}(1-x) + \frac{T_{1k}}{\sqrt{p_{1k}}}x \\ \frac{T_{xk}}{p_{xk}} &= \frac{T_{0k}}{p_{0k}}(1-x) + \frac{T_{1k}}{p_{1k}}x \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

qui expriment comment les éléments critiques T_{xk} et p_{xk} du mélange, considéré comme homogène, dépendent de la composition; nous savons d'ailleurs que ces formules donnent, pour le volume critique v_{xk}, une variation linéaire avec x. Le bon accord des formules (4) avec les observations a été montré par M. VAN DER WAALS [1]). Quant à l'allure de v_{xk}, nous savons non seulement que la courbe qui exprime la variation de cette grandeur avec x s'écarte considérablement d'une ligne droite [2]) (MM. VERSCHAFFELT et KEESOM ont même déduit de leurs expériences un maximum pour v_{xk}), mais encore que les formules du second degré (2) ne peuvent pas être mises d'accord avec les observations [3]).

On fait bien toutefois de ne pas attacher trop d'importance à cet écart présenté par une grandeur si intimement liée à la grandeur b [4]); il m'a semblé plus intéressant d'examiner jusqu'à quel point les formules (4) rendent bien les températures et les pressions critiques, puisque, en rapport avec la loi des états correspondants, dont l'exactitude

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 2, 79, 1898.

[2]) Voir le chapitre II de ces Contributions; ces *Archives*, (2), 11, 380, 1906. Voir aussi BRINKMAN, Dissertation, Amsterdam 1904, p. 73.

[3]) *Ibidem*; voir aussi VERSCHAFFELT, ces *Archives*, (2), 11, 444, 1906.

[4]) Pour les causes possibles de cet écart, voir BRINKMAN, *loc cit.*, p. 75.

approchée peut être considérée comme établie, ces quantités déterminent complètement la manière dont les mélanges se comportent. Mais, même à cet égard, il est évident que nous ferons bien de ne pas nous faire trop d'illusions.

2. J'ai commencé par calculer, au moyen des formules (4), les valeurs des quantités:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{T_{0k}}\left(\frac{dT_{xk}}{dx}\right)_0 = 2\,\frac{T_{1k}}{T_{0k}}\left(\sqrt{\frac{p_{0k}}{p_{1k}}} - \frac{T_{1k}\,p_{0k}}{T_{0k}\,p_{1k}} - 1\right) \\ \beta &= \frac{1}{p_{0k}}\left(\frac{dp_{xk}}{dx}\right)_0 = 2\,\frac{T_{1k}}{T_{0k}}\left(\sqrt{\frac{p_{0k}}{p_{1k}}} - \frac{p_{0k}}{p_{1k}}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

pour les mélanges dont les α et β ont déjà été déduits des observations, par l'application de la loi des états correspondants. Les valeurs calculées sont données dans le tableau suivant; les valeurs entre parenthèses sont celles qui résultent des observations [1]).

CO^2 avec CH^3Cl	$\alpha = 0{,}363\ (0{,}378)$	$\beta = -0{,}149\ (0{,}088)$
CH^3Cl avec CO^2	$-0{,}270\ (-0{,}221)$	$0{,}068\ (0{,}281)$
CO^2 avec H^2	$-0{,}978\ (-1{,}219)$	$-0{,}439\ (-1{,}645)$
CO^2 avec O^2	$-0{,}513\ (-0{,}6563)$	$-0{,}242\ (-1{,}0871)$

Ce qui importe le plus ici, ce sont les signes de α et β, et à ce propos l'accord est bon, si nous exceptons la valeur de β pour CO^2 avec CH^3Cl; il est à remarquer cependant que, suivant M. Brinkman, cette valeur de β serait réellement négative [2]).

3. A l'aide des valeurs calculées pour α et β, et faisant usage des formules que M. Keesom et moi nous avons établies, on pourrait chercher les valeurs de $\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0$, $\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_0$ etc.; mais, comme notre but principal est ici de connaître le signe de ces quantités, il serait superflu d'effectuer ces calculs. En réalité nous obtenons une bonne idée des propriétés des mélanges contenant une faible proportion de l'une des composantes, en faisant une représentation des valeurs de α et β, de la

---

[1]) Voir le chapitre VII de ces Contributions; ces *Archives*, (2), 12, 191, 1907.

[2]) Voir *eodem loco*, p. 201; voir aussi le tableau à la page ci-après.

	Calculé		Observé	
	T_{xk}	p_{xk}	T_{xk}	p_{xk}
	$CH^3Cl - CO^2$ (Brinkman)			
$x = 0$ (CH^3Cl pur)	416,2	65,93	416,16	65,93
$\frac{1}{8}$	402,1	66,54	398,56	65,73
$\frac{1}{4}$	388,1	67,20	384,26	66,89
$\frac{1}{2}$	360,0	68,74	351,88	69,19
$\frac{3}{4}$	332,2	70,70	334,96	71,06
$x = 1$ (CO^2 pur)	304,2	73,10	304,16	73,10
	$CO^2 - H^2$ (Verschaffelt)			
$x = 0$ (CO^2 pur)	304,7	73,6	304,7	73,6
0,05	289,9	72,0	287,8	68,1
0,1	275,2	70,2	273,6	63,5
0,2	245,7	66,4	248,7	54,8
$x = 1$ (H^2 pur)	38,5	20	38,5	20
	$CO^2 - O^2$ (Keesom)			
$x = 0$ (CO^2 pur)	304,02	72,93	304,02	72,93
0,1	288,6	71,17	285,68	67,70
0,2	273,0	69,24	272,62	67,30
$x = 1$ (O^2 pur)	154,2	50,7	154,2	50,7
	$HCl - C^2H^6$ (Quint)			
$x = 0$ (HCl pur)	324,3	84,13	324,3	84,13
0,1318	318,6	76,44	315,5	77,3
0,4035	310,9	64,59	303,0	65,5
0,6167	307,2	57,75	299,4	58,6
0,7141	306,2	55,17	298,8	55,7
$x = 1$ (C^2H^6 pur)	304,9	48,94	304,9	48,94

façon dont je l'ai fait antérieurement [1]); mais maintenant le diagramme ne doit pas être construit d'après l'équation d'état empirique employée alors, mais d'après l'équation (1). Il est encore plus simple de se servir des formules données à la page 245 (*loc. cit.*) pour passer des α et β aux grandeurs α et γ de M. KORTEWEG [2]), et de se servir alors de son graphique qui est basé, comme on sait, sur l'équation d'état originale. Nous trouvons ainsi que les points (α, β), — ou (α, γ) —, viennent se placer exactement dans les champs qui correspondent aux propriétés des mélanges; ici encore le résultat de l'examen est donc favorable.

4. Je vais communiquer maintenant quelques valeurs calculées de T_{rk} et p_{rk} pour les mélanges considérés, et les comparer avec celles déduites des observations (voir le tableau à la page ci-contre).

En grands traits l'allure trouvée par le calcul pour les T_{rk} et p_{rk} s'accorde assez bien avec les observations. Le seul désaccord frappant est celui-ci, que les observations ont fourni un minimum pour la température critique dans le cas de mélanges de HCl et C^2H^6, alors que le calcul n'aurait pas prédit cette circonstance. Mais ce minimum n'est pas fortement prononcé; voilà pourquoi j'ai examiné si par hasard le calcul aurait prédit cette particularité pour des mélanges de N^2O et C^2H^6, où, selon toute probabilité, la température critique minima est bien plus basse que celle des composants. Et en effet j'ai trouvé, du côté de l'éthane, c. à d. du composant dont la température critique est la plus basse, $\alpha = -0{,}019$, c. à d. une valeur négative, ce qui implique un minimum pour la température critique.

5. Après avoir montré ainsi, par quelques exemples, l'utilité de la formule (3) pour notre but, j'examinerai l'allure des lignes critiques, afin d'en déduire les conditions auxquelles les éléments critiques des substances composantes doivent satisfaire, pour que les mélanges puissent présenter des phénomènes déterminés.

La forme de ces courbes, dans le diagramme pT, a déjà été déduite des formules (1) et (2) par M. VAN DER WAALS [3]), moyennant la seule simplification $b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22})$. Ce que nous allons trouver ici ne

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 11, 237, 1907.
[2]) Ces *Archives*, (2), 8, 235, 1903.
[3]) Ces *Archives*, (2), 2, 79, 1898.

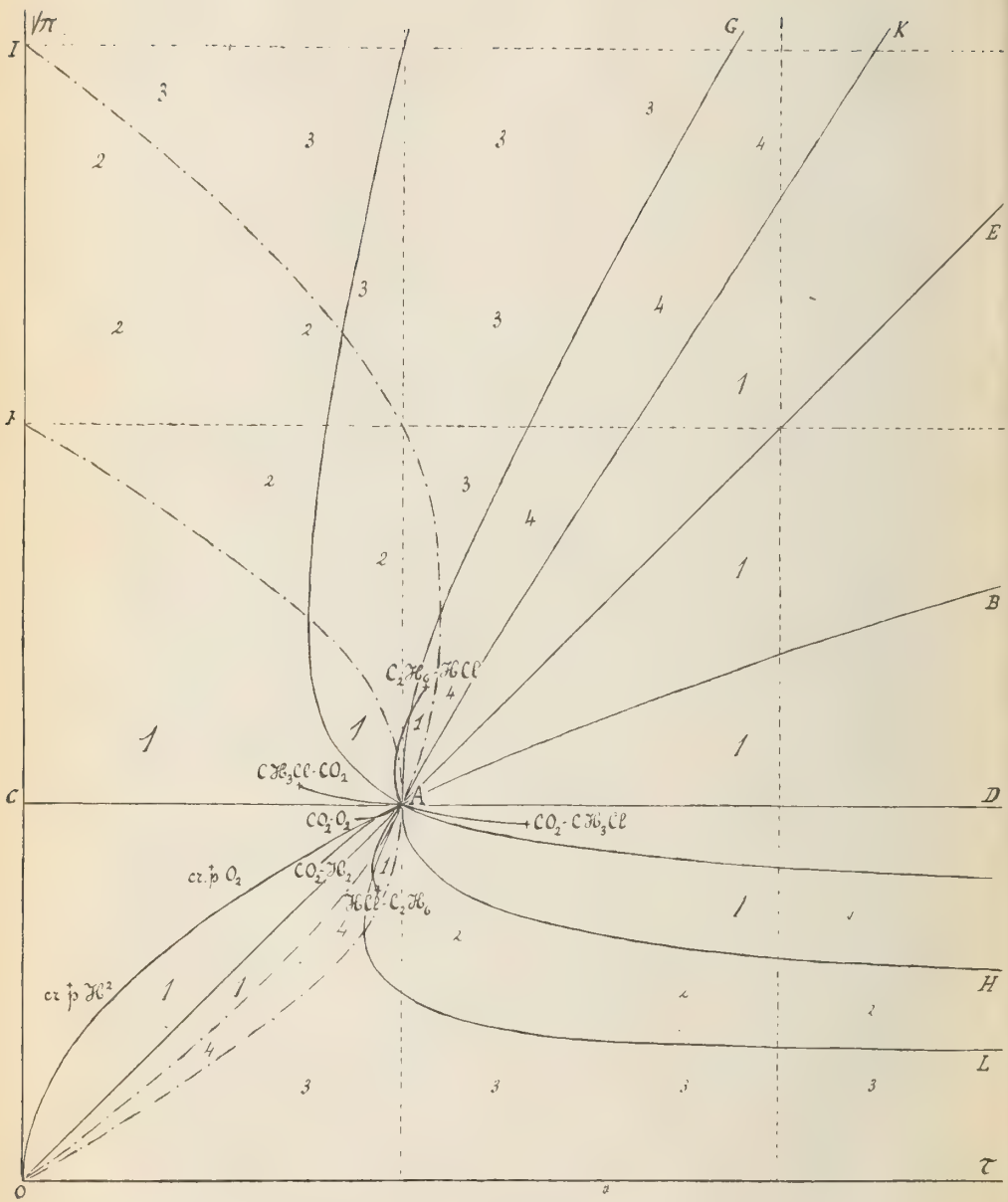

√π
I
1
C
O
G
K
E
B
D
H
L
τ
A
$C_2H_6 \cdot HCl$
$CH_3Cl \cdot CO_2$
$CO_2 \cdot O_2$
$CO_2 \cdot CH_3Cl$
cr. p O_2
$CO_2 \cdot H_2$
$HCl \cdot C_2H_6$
cr. p H^2

Fig. 1.

sera donc qu'un cas particulier des formes plus générales trouvées par M. VAN DER WAALS, notamment le cas transitoire entre les cas $a_{12}{}^2 > a_{11}\, a_{22}$ et $a_{12}{}^2 < a_{11}\, a_{22}$, qu'il a lui-même examinés.

Si nous posons $\tau = \frac{T_{xk}}{T_{0k}}$ et $\pi = \frac{p_{xk}}{p_{0k}}$, et que nous introduisions en outre la variable $z = 1/\pi$, l'équation de la courbe critique peut s'écrire dans notre cas:

$$z^2\tau_1 (\sqrt{\pi_1} - 1) - z\tau (\pi_1 - \tau_1) + \tau (\pi_1 - \tau_1 \sqrt{\pi_1}) = 0. \qquad (6)$$

On voit par là que dans le diagramme $z\tau$ la courbe critique est une portion d'hyperbole (voir fig. 1), sauf dans le cas où $\pi_1 = \tau_1$, car alors c'est une portion de parabole (représentée par OAB dans la fig. 1; ce serait une droite dans le diagramme pT), et dans les cas où $\pi_1 = 1$ ou $\sqrt{\pi_1} = \tau_1$, car alors elle est une droite (CD ou OE).

Dans notre tracé (fig. 1) une des composantes est toujours représentée par le point A et l'on voit que la forme de la courbe critique ne dépend que des rapports $\frac{T_{1k}}{T_{0k}}$ et $\frac{p_{1k}}{p_{0k}}$. En plaçant l'autre composante au point A, on fait subir à la courbe, en même temps qu'on la déplace, une certaine transformation dont il est facile de trouver la loi. De plus si, conservant la composante indiquée par A, nous choisissons une autre seconde composante représentée par un point d'une courbe déjà obtenue, cette courbe elle-même n'est pas modifiée [1]).

La fig. 1 donne une idée des formes que la courbe limite pourrait présenter si nos hypothèses étaient exactes. Et pour faire voir que les formes observées s'accordent avec elles d'une façon satisfaisante, j'ai tracé dans la même figure les courbes critiques déduites des observations (voir le tableau à la page 4). Les lignes pour les mélanges de CO^2 et CH^3Cl et de HCl et C^2H^6 y sont tracées deux fois, tantôt l'une des composantes étant placée en A, tantôt l'autre. Pour ce qui est des lignes relatives aux mélanges d'anhydride carbonique et d'oxygène ou d'hydrogène, je n'en ai pu tracer qu'une petite portion, voisine de l'anhydride carbonique pur (point A).

Ces courbes critiques viennent se placer d'une façon satisfaisante dans le système des courbes théoriques, sauf la courbe $CO^2 - O^2$. Le

---

[1]) Ce que M. VAN DER WAALS (*loc. cit.*) a déjà fait remarquer dans le cas plus général qu'il a lui-même traité.

commencement de la courbe $CO^2 - H^2$ est bien conforme à l'allure générale, mais pourtant, pour que la courbe aboutisse au point H^2, il faut qu'elle finisse par s'écarter notablement de cette allure.

6. Le diagramme de la fig. 1 nous permet de déterminer approximativement comment nous devons choisir les substances pures afin que les mélanges présentent certaines propriétés déterminées. M. VAN DER WAALS (*loc. cit.*) a déjà fait remarquer cette circonstance, que l'allure des courbes critiques, même si $a_{12}^2 \gtrless a_{11}\, a_{22}$, exclut l'existence d'un maximum de température critique et d'un maximum ou d'un minimum de pression critique. Notre figure est évidemment conforme à ce résultat. Mais il y a des mélanges qui présentent un minimum de température critique [1]), et, dans notre cas, nous trouvons comme conditions d'existence d'un pareil minimum [2]):

$$\pi_1 + \tau_1 > 2\,\tau_1 \sqrt{\pi_1} \text{ et aussi } > 2\sqrt{\pi_1}.$$

La région dans laquelle la deuxième composante doit être située, pour que la température critique atteigne un minimum pour un des mélanges, est donc limitée par les deux courbes:

$$\tau = 2z - z^2 \text{ et } \tau = \frac{z^2}{2z - 1},$$

représentées respectivement par OAF et GAH dans la fig. 1. La première est une des courbes critiques, notamment celle qui a au point A une tangente verticale; l'autre contient tous les points des courbes critiques où la tangente est verticale. On reconnaît aisément que la deuxième composante doit tomber entre ces deux courbes; c. à d. dans

---

[1]) Les éléments du mélange, pour lequel la température critique est un minimum, sont donnés par:

$$z_{mt} = 2\,\frac{\pi_1 - \tau_1\sqrt{\pi_1}}{\pi_1 - \tau_1}, \quad \tau_{mt} = 4\,\tau_1\,\frac{(\sqrt{\pi_1} - 1)\,(\pi_1 - \tau_1\sqrt{\pi_1})}{(\pi_1 - \tau_1)^2},$$

$$x_{mt} = \sqrt{\pi_1}\,\frac{(\pi_1 + \tau_1 - 2\tau_1\sqrt{\pi_1})}{(\sqrt{\pi_1} - \tau_1)\,(\pi_1 - \tau_1)}.$$

[2]) Les conditions générales pour l'existence d'un minimum de température critique ont été données dans la Théorie Moléculaire de VAN DER WAALS.

les champs 2 ou 3. D'après ce résultat, nous pouvons prédire qu'on observera en général un minimum de température critique lorsque les températures critiques des composantes sont peu différentes, tandis que la différence des pressions critiques est relativement grande. Nous savons que l'expérience confirme cette conclusion.

7. Tâchons maintenant de trouver comment il faudrait choisir les substances pour que l'un des mélanges présentât, au voisinage des circonstances critiques, un maximum, — ou un minimum —, de tension de vapeur. Au point critique de ce mélange (en même temps son point de plissement), nous avons alors, le long de la courbe critique,

$$\frac{T_{xk}}{p_{xk}} \frac{dp_{xk}}{dT_{xk}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_k.$$

Comme nous avons basé nos considérations sur l'équation d'état de VAN DER WAALS, sous sa forme originale, nous devons, pour être correct, nous servir de la valeur de $\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_k$ qui résulte de cette équation, c. à d. 4. Nous trouvons ainsi [1]) que le domaine dans lequel doit être située la seconde composante est borné par les courbes:

$$\tau = \frac{1}{2}(3z - z^2) \text{ et } \tau = \frac{2z^2}{3z-1}, \text{ [2])}$$

représentées respectivement par OAI et KAL dans la fig. 1. KAL est encore une fois la courbe critique qui présente la particularité mentionnée au point A même, tandis que OAI est le lieu de tous les points où $\frac{\tau}{\pi}\frac{d\pi}{d\tau} = 4$ ou $\tau z \frac{dz}{d\tau} = 2$. La seconde composante doit tomber entre ces lignes, c. à d. dans les champs 3 ou 4.

---

[1]) Les éléments du mélange pour lequel la tension de vapeur est un maximum ou un minimum sont donnés par:

$$x_{mp} = \frac{2\pi_1\sqrt{\pi_1} + \tau_1\sqrt{\pi_1} - 3\tau_1\pi_1}{2(\pi_1 - \tau_1)(\sqrt{\pi_1} - \tau_1)}, \quad z_{mp} = 3\frac{\pi_1 - \tau_1\sqrt{\pi_1}}{\pi_1 - \tau_1},$$

$$\tau_{mp} = \frac{9}{2}\tau_1 \frac{(\sqrt{\pi_1} - 1)(\pi_1 - \tau_1\sqrt{\pi_1})}{(\pi_1 - \tau_1)^2}.$$

[2]) Les conditions générales d'existence d'un maximum ou minimum de tension de vapeur ont également été déduites par M. VAN DER WAALS.

Encore une fois nous pouvons dire qu'en général, pour observer la propriété en question, les substances pures doivent être choisies de manière que leurs températures critiques diffèrent peu, mais que les pressions critiques soient fort différentes au contraire; d'ailleurs, aussi longtemps que le rapport des pressions critiques ne dépasse pas une certaine valeur (2 dans ces considérations), c'est la composante dont la température critique est la plus élevée qui doit avoir aussi la plus haute pression critique [1]). Il suit de là qu'un minimum de température critique et un maximum de tension de vapeur sont deux phénomènes qui généralement se présentent ensemble, mais pas nécessairement; cela n'est le cas que dans le champ 3.

Il résulte de la fig. 1 que, conformément à nos hypothèses, seul un maximum de tension de vapeur est possible; pourtant nous savons qu'il y a des mélanges qui présentent un minimum de tension de vapeur, et M. Kuenen [2]) a fait voir que cette particularité peut même s'observer dans les circonstances critiques. Il semble donc qu'il y ait ici un désaccord absolu. Je ferai remarquer pourtant, que les mélanges qui passent par un minimum de tension de vapeur sont toujours tels, qu'un des composants au moins est une substance anormale [3]). Il semble donc qu'il y ait quelque raison de supposer qu'une tension de vapeur minima ne se présente jamais dans des mélanges de substances normales; et nos considérations, qui sont toutes basées sur la loi des états correspondants, ne s'appliquent qu'à de pareilles substances.

8. Je crois avoir suffisamment montré, dans les paragraphes précédents, que les hypothèses fondamentales du § 1 rendent bien la façon générale dont les éléments du point critique varient avec la composition du mélange. Or, on a vu, dans les chapitres précédents de ces Contributions, que la connaissance de ces éléments critiques suffit pour déterminer complètement, au moins d'une manière approximative, les propriétés thermodynamiques des mélanges, par l'application de la

[1]) Les quelques données que nous possédons à ce sujet (Kuenen, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 24, 681, 1897) ne contredisent pas cette conclusion.

[2]) Ces *Archives*, (2), 5, 306, 1900 (Livre jubilaire de H. A. Lorentz).

[3]) Pour la bibliographie relative à ce sujet, voir *Comm. phys. lab. Leiden*, suppl. n°. 3 (Dissertation de M. Hartman, Leyden 1899, publiée également dans *Journ. of phys. Chem.*, 5, 425, 1901).

loi des états correspondants, dont l'exactitude approchée pour les mélanges binaires peut être considérée à présent comme établie.

Nous sommes donc en droit d'attendre que les formules du § 1 permettront de prédire, d'une manière plus ou moins exacte, toutes les particularités que peuvent présenter les mélanges binaires; en particulier, on en pourra déduire l'allure générale de la ligne de plissement. C'est ce qu'a déjà fait M. VAN LAAR [1]), qui a trouvé l'équation de la projection de la courbe de plissement dans le plan $v_1\,x$. Mais la discussion de cette équation est encore loin d'être achevée [2]), de sorte qu'il n'y a pas encore moyen de représenter complètement l'allure des lignes de plissement dans le diagramme $z\tau$. [3])

Je me bornerai pour le moment à examiner quelques points, savoir l'existence d'un maximum ou d'un minimum de la température de plissement, et celle d'un maximum ou d'un minimum de la pression de plissement. [4])

Conformément aux formules (4*a*) et (4*b*) de M. KEESOM [5]), nous avons au point A:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{T_{ok}}\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0 &= \frac{\tau_1}{4\pi_1^2}\left[\tau_1\,(3\sqrt{\pi_1}-1)^2-4\pi_1\sqrt{\tau_1}\right]\\ \frac{1}{p_{ok}}\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_0 &= \frac{1}{\pi_1^2}\left[\tau_1^2(3\sqrt{\pi_1}-1)^2-2\pi_1\tau_1(5\sqrt{\pi_1}-1)+4\pi_1^2\right]\end{aligned}\right\}\quad(7)$$

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 373, 1905.

[2]) Depuis l'époque où cette note fut écrite, cette discussion a été poursuivie dans ces *Archives*, (2), 12, 389, 1907, et dans les *Archives Teyler*, sér. II, t. X (1906) et XI (1907). Voir aussi le chapitre XV de ces Contributions.

[3]) Cette représentation n'est d'ailleurs pas sans difficulté; car d'une part une représentation exacte ne peut se faire que moyennant des calculs longs et laborieux (je communiquerai les résultats de deux calculs pareils au § 10); d'autre part les lignes de plissement ne constituent pas, comme les lignes critiques, un réseau unique, chaque ligne de plissement ne convenant que pour les points extrêmes entre lesquels elle est tracée et non pour des points intermédiaires ou extérieurs.

[4]) J'entends par là que la courbe de plissement, en passant continûment de l'un à l'autre des points critiques des deux composantes du mélange, atteint une température, — ou une pression —, plus élevée ou plus basse que toutes les autres.

[5]) Ces *Archives*, (2), 12, 91, 1907.

Il résulte de là que les secondes composantes qui rendent en A $\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0 > 0$ sont séparées de celles qui rendent $\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0 < 0$ par la courbe:

$$\tau = \frac{4z^3}{(3z-1)^2}\ ^{5)},$$

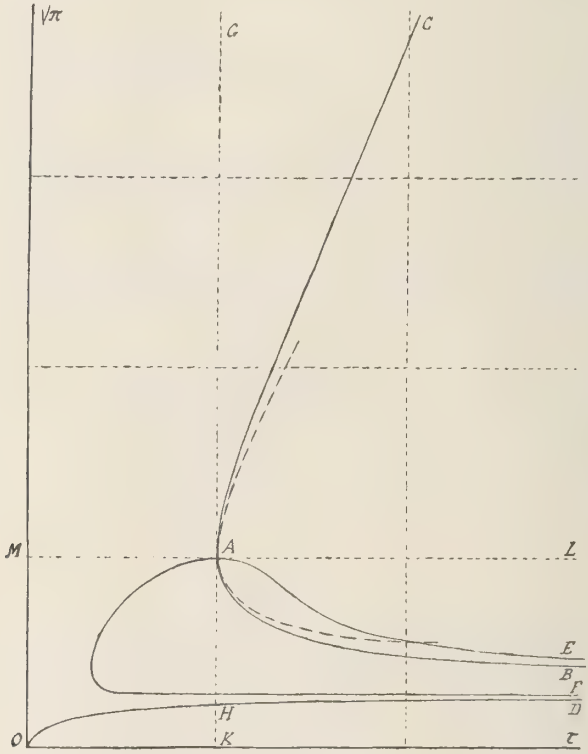


Fig. 2.

représentée dans la fig. 2 par les branches BAC et OD; à gauche de ces branches sont situées les composantes qui rendent $\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0 < 0$, à droite celles qui rendent cette dérivée > 0. Si donc nous prenons A

[1]) Voir aussi VAN LAAR, ces *Archives*, (2), 11, 227, 1906.

comme la composante dont la température critique est la plus basse, en d'autres termes, si nous posons $\tau_1 > 1$, il *doit* y avoir un *minimum* pour la température de plissement quand la seconde composante est située dans le domaine *AGCABDHA*; en général, cela se présentera encore quand les températures critiques sont peu différentes, les pressions critiques différant beaucoup au contraire [1]).

Si nous mettons en *A* la composante dont la température critique est la plus élevée, il *doit* y avoir une température de plissement *maxima* pour les mélanges dont la seconde composante est située dans la région *OKH* [2]).

10. Les points représentant la seconde composante d'un mélange pour

---

[1]) C'est encore une fois la même condition que pour l'existence d'une température critique minima; mais, comme $\frac{1}{T_{0K}}\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0 = \alpha + \frac{1}{16}(\beta - 4\alpha)^2$, $\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0$ peut être positif alors que α est négatif. En d'autres termes: un minimum de la température de plissement implique un minimum de la température critique, mais l'inverse n'est pas nécessaire. C'est ce que l'on peut voir encore au moyen de la fig. 2, où j'ai encore une fois tracé la courbe *GAH* de la fig. 1 (en pointillé).

Le fait, que dans des parties du domaine en question, assez éloignées il est vrai du point A (voir VAN LAAR, ces *Archives*, (2), 12. 392 et pl. XI, fig. 1), la courbe de plissement n'est plus continue entre les deux points critiques des composantes, mais présente une branche qui s'élève à l'infini, ne modifie pas la conclusion qu'il y a une température de plissement plus basse que toutes les autres, fût-elle le zéro absolu; mais cela ne se rapporte plus directement aux mélanges du deuxième type de HARTMAN, que j'ai en vue ici. Ces mélanges ne se trouvent que dans la partie voisine de A.

Nous devons remarquer d'autre part que la condition $\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_0 < 0$ pour $(T_k)_1 > (T_k)_0$ n'est pas *nécessaire* pour l'existence d'une température de plissement minima, et il est possible que les conclusions actuelles devront être complétées, lorsque l'étude de l'allure de la courbe de plissement sera achevée.

[2]) Comme cette région est située toute entière dans le domaine où la courbe de plissement est discontinue (voir VAN LAAR, *loc. cit.*), elle ne correspond pas à proprement parler au troisième type de HARTMAN (ce troisième type n'existerait pas pour des mélanges de substances normales). Cependant, la conclusion relative à l'existence d'un maximum de température de plissement est encore justifiée en ce sens, que la branche de la courbe de plissement qui s'élève à l'infini finit par atteindre une température plus élevée que toutes les autres.

Encore une fois il n'est pas dit que les conditions données ici pour l'existence d'un maximum soient *nécessaires*.

lequel $\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_0 > 0$ en A sont séparés de ceux pour lesquels $\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_0 < 0$

par la courbe :

$$\tau^2 (3z - 1)^2 - 2\tau z^2 (5z - 1) + 4z^4 = 0,$$

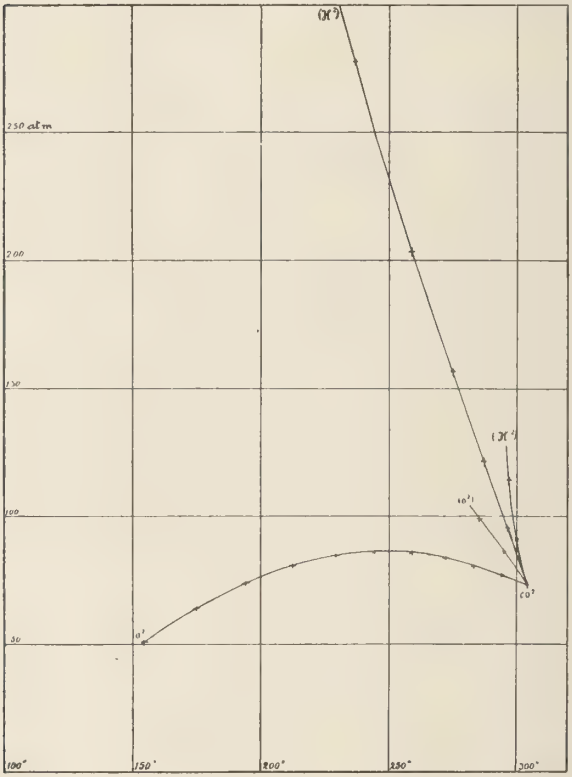


Fig. 3.

représentée à peu près par EAF dans la fig. 2; $\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_0$ est négatif pour tous les points enfermés par cette boucle et positif pour tous les points situés en dehors. Il résulte de là qu'une pression de plissement minima est impossible, sauf peut-être dans certaines circonstances

particulières non prévues dans ces considérations; mais un maximum *doit* se présenter lorsque, la composante ayant la pression critique la plus élevée étant située en A, la seconde composante est représentée par un point de la région $ALEAFZOMA$. [1]) Tel sera en général le cas si les températures critiques sont fort différentes, les pressions l'étant relativement peu, et c'est en effet ce que l'expérience confirme.

11. Enfin pour montrer par des exemples que les formules du § 1 permettent de trouver convenablement l'allure générale de la courbe de plissement, je communique dans le tableau suivant les résultats de calculs effectués par M. Keesom, pour des mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène et d'anhydride carbonique et d'oxygène. Pour faciliter la comparaison, j'ai mis aussi dans ce tableau les valeurs observées des pressions et températures de plissement. La fig. 3 est la représentation graphique de ce tableau.

1. Mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène. [2])

	Calculé.		Observé.	
	T_{xpl}	p_{xpl}	T_{xpl}	p_{xpl}
$x = 0$ (CO^2 pur)	304,5°	72,9 atm.	304,5°	72,9 atm.
0,05			300,2	91,85
0,1	296,7	95,7	297,3	114,2
0,2	287,1	121,8		
0,3	275,1	156,7		
0,4	259,1	203,8		
0,5	237,0	278,0		
0,6	202,7	429,5		
0,7	140,8	7686		
0,713	126,1	∞		

[1]) Les portions de cette région voisines des axes z et τ tombent dans le domaine où la courbe de plissement s'élève à l'infini.

[2]) Les calculs ont été faits en prenant pour les éléments critiques de l'hydrogène les valeurs les plus récentes, $T_k = 32{,}3$, $p_k = 14{,}2$, trouvées par M. Olszewski. Les nombres que j'avais communiqués dans l'original de cette note, et où j'avais pris pour ces éléments des valeurs plus anciennes, étaient inexacts par une erreur dans mes calculs.

2. Mélanges d'anhydride carbonique et d'oxygène.

	Calculé.		Observé.	
	T_{xpl}	p_{xpl}	T_{xpl}	p_{xpl}
$x = 0$ (CO^2 pur)	304,5°	72,9 atm.	304,02°	72,93 atm.
0,1	294,3	77,1	295,03	86,60
0,2	283,8	80,7	285,55	99,65
0,3	272,4	83,9		
0,4	259,1	85,9		
0,5	244,9	86,2		
0,6	229,5	84,6		
0,7	212,3	80,9		
0,8	194,1	74,0		
0,9	175,0	63,9		
1 (O^2 pur)	154,2	50,7		

Ainsi donc, d'après nos hypothèses, dans le cas de mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène la branche de la courbe de plissement partant du point critique de l'anhydride s'élèverait à l'infini. L'allure de la petite portion que j'en ai observée s'accorde avec cette prévision. [1]) Quant à la courbe de plissement des mélanges d'anhydride carbonique et d'oxygène, elle serait continue, et c'est ce que semble indiquer aussi la courbure de la petite portion observée M. Keesom.

[1]) On voit par là que la représentation schématique que M. Hartman a donnée de cette courbe de plissement (Dissertation, Leyden, 1899, et *Journ. phys. Chem.* 5, 1901, pl. I, fig. 9) est exacte pour ce qui regarde la branche *d*, du côté de l'anhydride carbonique, tracée d'après mes mesures. Quant à la branche *m*, qui a été tracée sans tenir compte des complications possibles introduites par un pli longitudinal ou l'apparition de l'état solide, on ne peut lui attribuer aucune signification.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

La théorie des mélanges binaires, telle qu'elle est développée dans ma „Théorie moléculaire", à conduit à un grand nombre de recherches, tant expérimentales que théoriques, qui ont contribué sans contredit à augmenter, dans une forte mesure, notre intelligence des phénomènes présentés par les mélanges. Pourtant mainte question est encore restée sans réponse, et parmi elles il y en a de très importantes. Parmi ces questions non encore résolues je range la classification des divers groupes de surfaces ψ. Pour certains systèmes binaires, le pli de la surface ψ a une forme très simple. Pour d'autres cette forme est très compliquée, ou bien il y a encore un deuxième pli. On n'est pas encore parvenu jusqu'ici à donner la raison de ces diverses formes; on n'a même pas réussi à les mettre en rapport avec d'autres propriétés des groupes particuliers de mélanges. Il est vrai que dans la théorie j'ai donné l'équation de la ligne spinodale qui borde le pli, et si cette équation est parfaitement connue il doit être possible de faire cette classification au moyen de l'analyse. Mais cette équation est compliquée, et d'ailleurs, vu notre connaissance imparfaite de l'équation d'état, elle n'est qu'approximativement exacte, surtout pour les petits volumes. Conduit par ces considérations, j'ai cherché une manière de traiter la théorie qui fût plus intuitive; le résultat a montré qu'elle permettait d'indiquer une cause pour les diverses formes des plis, et d'une façon générale elle fait encore mieux comprendre quelques phénomènes déjà plus ou moins connus.

La théorie apprend que la coexistence de deux phases à une température donnée exige l'égalité de 3 grandeurs, savoir $-\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{xT}$, $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT}$ et $\psi - v\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{xT} - x\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT}$. La première de ces grandeurs est la pression, que nous représenterons par p, la deuxième est la différence des potentiels moléculaires, $M_2\mu_2 - M_1\mu_1$; par analogie nous la représenterons par q. La troisième grandeur est le potentiel moléculaire de la première composante, que nous représenterons par $M_1\mu_1$. Or, les points correspondants à une même valeur de p sont situés sur une courbe qui se transforme continûment lorsque la valeur de p change, de sorte que si l'on se figure que toutes les lignes p sont tracées, elles remplissent tout le diagramme v, x. De même tous les points de même q sont situés sur une courbe qui se transforme, en même temps que q varie, d'une façon continue, et toutes ces lignes q remplissent encore une fois le diagramme v, x. Les lignes p et les lignes q jouissent de cette propriété, que par un point donné il ne passe qu'une seule ligne p et une seule ligne q. Mais chaque ligne p coupe une infinité de lignes du faisceau q, et chaque ligne q une infinité de lignes du faisceau p. Une seule ligne p coupe même une ligne q en plus d'un point. Mais il est évident que, pour que deux points représentent des phases coexistantes, il faut que les lignes p et q, passant par le premier point, passent aussi par le second. Cependant, si l'on choisit une ligne p pour deux phases coexistantes, une ligne q arbitrairement choisie ne donnera pas, par son intersection avec la courbe p, des points satisfaisant à la condition de coexistence, parce qu'il y a encore une troisième condition qui doit être satisfaite, savoir que pour les points d'intersection la valeur de $M_1\mu_1$ doit être la même. La conclusion est donc celle-ci: si toutes les lignes p et toutes les lignes q ont été tracées et affectées de leurs indices, il faut encore une règle pour déterminer les points qui sont conjugués, comme indiquant des phases coexistantes. Dans les pages suivantes j'ai donc à faire voir, si l'on veut suivre cette méthode pour déterminer les phases coexistantes: 1°. quelle est l'allure des lignes p et comment cette allure dépend du choix des composantes, 2°. quelle est l'allure des lignes q et comment elle dépend du choix des composantes, 3°. quelle est la règle qui fait connaître, parmi l'infinité de couples de points qui, p étant donné, correspondent à une même valeur de q, le couple où les couples qui représentent les phases coexistantes; ou inver-

sement, q étant choisi d'avance, quelle est la règle qui donne la valeur de p propre à la coexistence.

Mais pour déterminer l'allure de la courbe spinodale nous n'avons pas besoin d'appliquer cette dernière règle. Pour construire cette courbe il suffit d'avoir tracé les lignes p et les lignes q. Car tout point de contact d'une ligne p et d'une ligne q est un point de la ligne spinodale. En effet, de $\frac{d^2\psi}{dv^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p + \frac{d^2\psi}{dv\,dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_q + \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ nous déduisons pour $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ la valeur $-\frac{\frac{d^2\psi}{dx\,dv}}{\frac{d^2\psi}{dv^2}}$, et pour $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ la valeur $-\frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}}{\frac{d^2\psi}{dx\,dv}}$; nous voyons donc que nous pouvons écrire pour l'équation de la ligne spinodale:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q.$$

Si nous sommes donc en état de déduire des propriétés des composantes d'un mélange l'allure des lignes p et des lignes q, nous pourrons déduire beaucoup de détails, si pas tous, relatifs à la forme de la ligne spinodale. Et même s'il n'y a moyen que de prédire qualitativement l'allure de ces lignes et que la connaissance quantitative exacte fasse défaut, nous ne connaîtrons pas, il est vrai, la forme quantitativement exacte de la courbe spinodale, mais du moins nous pourrons donner en traits généraux les raisons pourquoi, dans beaucoup de cas, la forme du pli est aussi simple que celle que nous sommes habitués à considérer comme la forme normale, tandis que dans d'autres le pli est plus compliqué, et pourquoi il y a des cas où se présente un deuxième pli.

Surtout pour ce qui regarde les lignes p, il y a moyen de déduire à priori leur allure des propriétés des composantes. Quant aux lignes q, cela n'est pas possible au même degré; mais, là où il y aura incertitude, nous n'aurons ordinairement à choisir qu'entre un petit nombre de possibilités.

L'allure des lignes p.

Ce qu'il y a d'essentiel à dire de l'allure des lignes p, je l'ai déjà décrit dans mes „Systèmes ternaires"; je n'ai plus grand' chose à y ajouter, pour qu'on puisse établir cette allure dans chaque cas déterminé de deux composantes arbitrairement choisies. Puisque $p = -\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{xT}$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = -\frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT}}$, pour être renseigné au sujet de l'allure des lignes p il faut connaître l'allure des courbes $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$.

La première courbe se compose d'une branche liquide continue, et d'une branche vapeur continue; du moins aussi longtemps que T est inférieur à toutes les valeurs possibles de T_k, si nous représentons par T_k la température critique de chaque mélange figurant dans le diagramme, considéré comme une substance simple. S'il y avait par hasard un minimum de T_k pour une certaine valeur de x, et que T fût plus élevée que ce minimum, la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT}$ serait décomposée en deux portions séparées. Pour chacune d'elles les branches vapeur et liquide se raccorderaient à un volume $v = v_k$. Au point de raccordement on pourrait tracer à chacune de ces deux branches de la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$ une tangente parallèle à l'axe des v.

La deuxième courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ est une ligne présentant deux asymptôtes et que l'on peut comparer grosso modo à la moitié d'une hyperbole. La forme que l'on déduit pour cette courbe de l'équation d'état est déterminée par l'équation:

$$\frac{MRT\frac{db}{dx}}{(v-b)^2} - \frac{\frac{da}{dx}}{v^2} = 0.$$

Si nous convenons de prendre comme deuxième composante celle qui a la plus grande valeur de b, $\frac{db}{dx}$ est toujours positif, et nous déduisons de cette équation que la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ n'a pas de points

correspondants aux valeurs de x, pour lesquelles $\frac{da}{dx}$ est négatif. La courbe n'a de points réels qu'à partir de la valeur de x pour laquelle $\frac{da}{dx} = 0$, et encore faut-il que T soit nul. Si T a une valeur déterminée, la réalité des points de la courbe exige que $\frac{da}{dx}$ soit positif. Pour $v = \infty$ il faut $\frac{da}{dx} = MRT\frac{db}{dx}$. La valeur de x qui satisfait à cette équation fait connaître une des asymptotes de la courbe en question, une droite parallèle à l'axe des v. Cette asymptote étant tracée, on peut se figurer qu'à sa gauche soient placés les mélanges dans l'ordre des températures critiques décroissantes. A sa droite ne viennent pas encore immédiatement les mélanges dans l'ordre des températures critiques croissantes. La limite entre les mélanges à T_k décroissant et ceux à T_k croissant est déterminée par $\frac{da}{dx} = \frac{a}{b}\frac{db}{dx}$; ce n'est que si l'on avait par hasard $MRT = \frac{a}{b}$ que T_k augmenterait immédiatement à la droite de l'asymptote; mais en même temps on devrait avoir $T = {}^{27}/_{8}\ T_k$, et pour le moment du moins nous supposerons que T est encore bien au-dessous de cette limite.

Que la droite le long de laquelle x est égal à la valeur résultant de $\frac{da}{dx} = MRT\frac{db}{dx}$ est une asymptote, c'est ce que l'on reconnaît en mettant l'équation de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ sous la forme:

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{\frac{da}{dx}}{MRT\frac{db}{dx}}.$$

Comme la valeur de $\frac{da}{dx}$ augmente de gauche à à droite, il faut que de gauche à droite $\frac{v}{v-b}$ augmente ou que $\frac{v}{b}$ diminue. Pour la valeur de x qui résulte de $\frac{da}{dx} = MRT\frac{db}{dx}$ la valeur de $\frac{v}{b}$ est infinie; pour des valeurs de x plus grandes, $\frac{v}{b}$ diminue de plus en plus, et comme $\frac{v}{b}$ ne peut jamais être égal à l'unité, puisque

$\frac{da}{dx}$ ne peut pas être infiniment grand, la ligne $v = b$ est la deuxième asymptote. Si on laisse donc x s'accroître, même en dehors des limites possibles dans le cas d'un système déterminé de deux substances, afin d'examiner les circonstances qui peuvent se présenter dans tous les systèmes possibles, même ceux où une valeur positive de $\frac{db}{dx}$ est accompagnée d'une valeur toujours croissante de T_k, on doit donc rencontrer un volume minimum sur la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$. En ce point on a donc aussi $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{vT} = 0$.

Maintenant que nous avons décrit en grands traits les deux courbes qui régissent l'allure des lignes p, nous avons à indiquer de quelle façon elles régissent cette allure.

Il résulte de

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} = -\frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT}}$$

que l'on peut mener à une ligne p une tangente parallèle à l'axe des x, au point où elle coupe la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$, et une tangente parallèle à l'axe des v là où elle coupe la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$. Mais, bien que ce soient là des propriétés importantes, elles seraient insuffisantes pour déterminer l'allure des isobares, si l'on ne pouvait donner de l'une d'elles l'allure générale. En effet, la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ coupe la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$ en deux points, et ce sont ces deux points qui ont une importance fondamentale pour l'allure des lignes p. Pour une ligne p déterminée l'intersection avec la branche liquide est le point double d'une boucle, et le deuxième point d'intersection est un point isolé que l'on peut considérer comme une courbe p réduite à un seul point. Car dans le voisinage du premier point la surface $p = f(x, v)$ est convexe-concave. Vue d'en dessous une section parallèle à l'axe v est convexe, une section parallèle à l'axe x est concave. Un plan parallèle au plan v, x, et

touchant la surface p, coupe donc cette surface suivant deux lignes réelles, le long desquelles p conserve la même valeur. Mais au deuxième point d'intersection les deux sections, vue d'en dessous, sont concaves, et il n'y a pas de lignes d'intersection réelles. Ce deuxième point est un vrai point de pression maxima. Dans ces propriétés, et toutes celles dont j'ai parlé antérieurement ou dont je parlerai encore, j'admets que $\frac{d^2a}{dx^2}$ est positif [1]).

Or, la ligne $p =$ constante, qui passe par le premier point d'intersection des courbes $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$, est l'isobare dont nous pouvons indiquer l'allure, et dont l'allure est en même temps décisive pour toutes les autres isobares, tant pour des valeurs plus grandes que pour des valeurs plus petites de p. Son allure est dessinée dans la fig. 1 (pl. I). Venant de la gauche elle conserve sa direction vers la droite, même au point double de la boucle, tournant toujours sa convexité vers l'axe des x, jusqu'à ce qu'elle soit dirigée verticalement vers le bas au point où elle coupe la branche vapeur de la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$. Là elle a une tangente parallèle à l'axe des v, et à partir de ce moment elle a sa concavité tournée vers l'axe des x. Au point de rencontre avec la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ est égal à 0 pour cette isobare comme pour toutes les autres. A son nouveau passage par la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, on a de nouveau $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \infty$, et l'isobare continue sa marche pour passer de nouveau par le point double; puis elle continue vers la droite, en allant vers des valeurs plus petites de v, jusqu'à ce que, à une nouvelle rencontre de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$, elle a de nouveau une tangente parallèle à l'axe

---

[1]) La différence de caractère des deux points d'intersection des lignes $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$ est prouvée entre autres par ceci, que quand les deux points d'intersection coïncident, comme c'est le cas lorsque les deux courbes sont tangentes l'une à l'autre, on a $\frac{d^2p}{dv^2}\frac{d^2p}{dx^2} - \left(\frac{d^2p}{dx\,dv}\right)^2 = 0$. Le signe de cette expression détermine le caractère des points d'intersection.

des x; après quoi elle revient vers des valeurs plus grandes de v. Il est clair que l'isobare, dans la route qu'elle suit à partir du nœud de la boucle jusqu'au moment où elle passe par ce point pour la seconde fois, circule autour d'un point que nous avons appelé le deuxième point d'intersection avec la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, et où la pression est un maximum. En dehors de cette isobare particulière, j'en ai dessiné encore quelques autres dans la fig. 1. On obtient l'allure des isobares relatives à des valeurs plus petites de p en traçant à partir de la gauche une courbe partant d'une plus grande valeur de v, et en songeant que deux isobares, correspondant à deux valeurs différentes de p, ne peuvent jamais s'entrecouper, puisque p ne prend qu'une seule valeur pour des valeurs données de x et v. Une pareille isobare coupe la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, à la gauche de l'isobare bouclée, en deux points où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \infty$, puis elle traverse la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ en un point où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} = 0$, et à la droite de l'isobare bouclée elle a encore une fois deux points d'intersection avec la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, en quels points on a de nouveau $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} = \infty$.

Une isobare relative à une valeur un plus élevée de p se sépare en deux branches isolées. La première commence à droite avec une valeur plus petite de v; elle suit la même allure que l'isobare bouclée, mais ne peut évidemment pas la couper. Arrivée dans le voisinage du nœud de la boucle elle est forcée de rester dans les petites volumes, là elle rencontre la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et au point d'intersection $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$. A partir de là elle va vers des volumes plus petits, jusqu'à ce qu'une nouvelle rencontre avec la même courbe ramène cette branche vers des volumes plus grands. Quant à la deuxième branche de cette isobare relative à des valeurs plus hautes de p, elle est complètement enfermée dans la boucle. Une pareille branche constitue une courbe fermée autour du point que nous avons appelé le deuxième point d'intersection des courbes $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Une pareille branche fermée traverse deux fois la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_p = 0$, et deux fois aussi la courbe

$\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$; aux premiers points d'intersection on a de nouveau $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ et aux deux autres $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \infty$.

A mesure que la valeur de p va en croissant, la portion isolée de l'isobare se resserre de plus en plus, jusqu'à ce qu'elle se soit réduite à un point. A une valeur de p plus haute encore, il ne reste donc plus qu'une branche de la courbe p. On peut faire une remarque du même genre pour les lignes relatives à des valeurs plus basses de p. La plus petite valeur de p, pour des volumes correspondants à la vapeur, est évidemment $p = 0$; mais cette limite n'existe pas pour la pression minima des mélanges de composition x déterminée. Nous savons que là on peut trouver des valeurs de p fortement négatives. Pour des valeurs négatives de p, les isobares sont donc encore une fois scindées en deux portions séparées, dont l'une est située dans la région de gauche de la figure, et reste confinée dans les volumes un peu plus grands et un peu plus petits que ceux de la branche liquide de la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$, et dont l'autre, semblable, est située dans la région de droite.

La figure nous donne aussi des renseignements relatifs au lieu géométrique des points d'inflexion des isobares. Ainsi, en premier lieu, il est clair qu'entre les deux branches de la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$, et partant du nœud de la boucle, il y a, à gauche aussi bien qu'à droite, une série continue de points où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$. Si la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ a elle-même un point double, ce qui est le cas lorsque T a précisément la valeur du minimum de T_k, ce lieu géométrique des points d'inflexion des lignes p passe par ce point double, et quand la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ s'est divisée en deux portions séparées, ainsi que cela a lieu à une valeur de T plus élevée encore, les points de ces deux branches où $\frac{dv}{dx} = \infty$ appartiennent à ce lieu géométrique. On reconnaît d'ailleurs immédiatement d'après la figure qu'il y a encore deux séries de points qui partent du nœud, l'une à droite, l'autre à gauche, et qui sont la partie du lieu géométrique des points d'inflexion qui va du côté des petits volumes.

Une isobare avec une valeur de p un peu plus grande que celle de l'isobare bouclée a une tangente parallèle à l'axe des x là où elle coupe la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. A droite et à gauche de ce point elle tourne sa concavité vers l'axe des x, mais à grande distance de ce point, d'un côté comme de l'autre, elle lui tourne de nouveau sa convexité. Du nœud de la boucle partent donc quatre branches où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$.

De la branche de droite qui va vers les petits volumes on comprend aisément qu'elle aussi doit passer par le point de la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ où la tangente est parallèle à l'axe des x. En effet, une isobare qui traverse la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ à gauche de ce point tourne sa concavité du côté de l'axe des x, mais quand elle coupe la même courbe pour la seconde fois à droite de ce point elle lui tourne sa convexité. L'isobare pour laquelle ces deux passages se confondent présente donc un point d'inflexion en ce point de coïncidence. Si l'on veut subdiviser tout le diagramme v, x en régions où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est positif ou négatif, on ne doit pas perdre de vue que les deux branches de la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ elle-même fonctionnent comme limites, puisque le long de cette ligne $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \infty$.

Dans tout ceci j'ai supposé que $\frac{d^2a}{dx^2}$ était positif. Or, si $\frac{d^2a}{dx^2}$ était négatif, c. à d. si l'on pouvait avoir $2\,a_{12} > a_1 + a_2$, la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, à laquelle nous avons attribué une existence à droite de l'asymptote qui est donnée par $MRT\frac{db}{dx} = \frac{da}{dx}$, serait au contraire dirigée à gauche de cette asymptote. En effet, comme $\left(\frac{v}{v-b}\right)^2 = \frac{\frac{da}{dx}}{MRT\frac{db}{dx}}$ la valeur de $\frac{v}{b}$ ne décroît que si $\frac{da}{dx}$ augmente. Posons $a = A + 2Bx + Cx^2$,

donc $\frac{da}{dx} = 2(B + Cx)$; on voit alors que si C est négatif x doit décroître pour que $\frac{da}{dx}$ augmente.

Sur la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, p devrait donc atteindre un minimum pour une certaine valeur de v, et $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_v$ serait positif. Il résulte alors de là que les deux points d'intersection de cette ligne avec la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ ont interverti leurs rôles. Le point d'intersection pour lequel le volume est le plus petit représente alors un véritable minimum de p, et aura pour l'allure des lignes p la même signification que le deuxième point d'intersection lorsque $\frac{d^2a}{dx^2}$ est positif. Et le point d'intersection dont le volume est le plus grand est devenu le nœud de la boucle. Mais j'ai laissé de côté la figure relative à ce cas-là, 1°. parce que ce cas ne se présente probablement jamais, et 2°. parce que la figure se déduit de la première par un simple retournement. Ainsi, dans la dissolution de sels dans l'eau il y a bien des cas qui, quand on les considère superficiellement, présentent de l'analogie avec la supposition $\frac{d^2a}{dx^2} < 0$, mais où ce sont pourtant de toutes autres influences qui régissent les faits que cette valeur apparemment négative de $\frac{d^2a}{dx^2}$.

D'ailleurs, une pareille figure pour le cas où $\frac{d^2a}{dx^2}$ est négatif se raccorderait parfaitement avec la partie droite de la fig. 1. Comme dans cette partie de la figure T_k augmente avec x, et que dans l'hypothèse $\frac{d^2a}{dx^2} > 0$ il y a une valeur maxima pour T_k, la figure pourrait être élargie vers la droite jusqu'à ce qu'un pareil maximum fût atteint. Mais alors, pour une certaine valeur de x, on devrait supposer qu'il pourrait exister une valeur de x, ou plutôt un mélange, pour lequel la grandeur $\frac{d^2a}{dx^2}$ changerait de signe.

Pour obtenir l'allure des isobares, dans le cas où $a_1 + a_2 - 2\,a_{12}$ est positif, on n'a qu'à découper dans la fig. 1, et parallèlement

à l'axe des v, une bande d'une certaine largeur. Les bandes de gauche font connaître cette allure pour des mélanges dont la température critique diminue à mesure que b augmente, les bandes de droite la font connaître pour des mélanges dont la température critique augmente dans les mêmes conditions, enfin la bande moyenne donne l'allure compliquée des isobares dans le cas où il y a un minimum de T_k. Si l'on voulait exclure le cas $\frac{da}{dx}$ négatif ou $= 0$, la région de gauche serait réduite à une mince bande. C'est ce que l'on fait en posant $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$. Dans ces conditions il y a bien encore possibilité d'existence d'un minimum de T_k, mais alors la bande de gauche présente une largeur excessivement faible. Il est vrai qu'il n'y a aucune raison logique pour admettre l'égalité $a_1 a_2 = a_{12}^2$. Il en serait ainsi si pour les diverses substances la grandeur a dépendait uniquement des poids moléculaires et que l'on eût donc $a = \varepsilon m^2$, où ε serait une constante. Si on suppose que l'attraction dépend des masses des molécules, tout comme dans le cas de l'attraction newtonnienne, et que l'on pose donc $a_1 = \varepsilon_1 m_1^2$ et de même $a_2 = \varepsilon_2 m_2^2$, on voit que ε_1 et ε_2 ne sont pas égaux. Posant alors $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$, on admet $a_{12} = m_1 m_2 \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$. Or, s'il y a un facteur spécifique ε_1 pour l'attraction mutuelle des molécules de première espèce, dont nous ignorons absolument avec quelle propriété des molécules elle est en rapport, et s'il y a de même un tout autre facteur spécifique ε_2 pour l'attraction mutuelle des molécules de la deuxième substance, quelle raison aurions-nous d'admettre que le facteur spécifique pour l'attraction mutuelle des molécules de différente espèce ne doit pas être représenté par ε_{12} mais par $\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$? Il est vrai que cette hypothèse rend les calculs plus simples, et c'est ce que j'ai déjà fait observer dans ma Théorie Moléculaire (Cont. II, p. 45). Mais il me semble que la facilité plus ou moins grande des calculs n'est pas un motif suffisant pour introduire une supposition, dont la conséquence est évidemment d'exclure beaucoup de possibilités, entre autres pour l'allure de la courbe spinodale. Si nous admettons que a_{12} peut prendre toutes les valeurs possibles, nous pouvons avoir aussi $\frac{da}{dx} = 0$, notamment lorsque $\frac{x}{1-x} = \frac{a_2 - a_{12}}{a_1 - a_{12}}$. Mais il n'est pas nécessaire d'aller aussi loin pour donner à la bande de gauche une largeur convenable.

L'allure des lignes q.

La valeur de $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v = q$ peut-être tirée de la valeur de ψ; on trouve:

$$q = MRT \log \frac{x}{1-x} + \int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv.$$

Pour $x = 0$, cette expression est égale à l'infini négatif; pour $x = 1$ elle est égale à l'infini positif; nous avons donc $q_0 = -\infty$ et $q_1 = +\infty$.

Mais il résulte aussi de l'équation d'état que pour toutes les valeurs de x la valeur de $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv$ est infiniment grande et positive pour la ligne $v = b$. Il est vrai que pour des volumes aussi petits l'équation $p = \frac{MRT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ n'est plus exacte, si l'on n'admet pas une variabilité de b avec v, et que l'on fasse abstraction de l'association apparente à l'état liquide; de sorte que la conclusion, que $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv$ est infiniment grand pour v égal au volume limite, demande à être examinée de plus près avant d'être admise comme vérité absolue. Il me semble toutefois que des considérations simples conduisent à cette conclusion. Au volume limite p est infiniment grand, et, si b augmente avec x, $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ est un infiniment grand d'ordre supérieur au premier; mais $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv$ peut abaisser d'une unité l'ordre d'infinité, puisque le facteur de dv ne possède ce degré d'infinité élevé que sur une étendue de v infiniment petite. Mais il n'en reste pas moins vrai que $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv$ est infiniment grand pour $v = b$.

Il y a donc une forte asymétrie dans l'allure des lignes q. Tandis que $q = -\infty$ pour $x = 0$ et pour chaque valeur de $v > b$, $q = +\infty$ pour toute la ligne des volumes limites et pour tous les volumes, sur la ligne $x = 1$, qui sont plus grands que b_2. Nous déduisons immédiatement de là que toutes les lignes q, sans exception, partent du point

$x = 0$ et $v = b_1$. En ce point la valeur de q est indéterminée, ainsi qu'il résulte aussi de l'expression de q, telle qu'elle est donnée par l'équation d'état approchée, savoir:

$$q = MRT \log \frac{x}{1-x} + MRT \frac{\frac{db}{dx}}{v-b} - \frac{\frac{dv}{dx}}{v}.$$

Pour le point en question le premier terme du second membre est égal à $-\infty$, et le deuxième terme est égal à $+\infty$. La différence entre ces deux termes peut prendre toutes les valeurs.

Il résulte aussi de l'équation d'état approchée que toutes les lignes q sont tangentes, à leur origine, à la ligne $v = b$; exception faite évidemment pour la ligne $q = -\infty$. De $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v = q$ on déduit en effet:

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)\left(\frac{dv}{dx}\right)_q + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = 0$$

ou

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = -\frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}}{\frac{d^2\psi}{dx\,dv}}.$$

Pour $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ l'équation d'état approchée fournit:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT\frac{d^2b}{dx^2}}{v-b} + \frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^2} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v}.$$

Nous avons déjà trouvé tantôt la valeur de $-\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = \left(\frac{dp}{dx}\right)$. Pour $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ nous trouvons donc:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = \frac{\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{v-b}\frac{d^2b}{dx^2} + \frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^2} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v}}{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^2}}.$$

Si nous multiplions le numérateur et le dénominateur par $(v-b)^2$, et que nous posions alors $v=b$, nous trouvons à l'origine des lignes q: $\left(\frac{dv}{dx}\right)=\frac{db}{dx}$, du moins aussi longtemps que nous pouvons prouver que $\frac{(v-b)^2}{x}$ est nul pour $x=0$ et $b_1=v$. Or, pour démontrer cela, nous écrivons $b=b_1+\beta x+\gamma x^2$, de sorte que $v-b=(v-b_1)-\beta x-\gamma x^2$, et nous trouvons pour $(v-b)\frac{v-b}{x}$ la valeur:

$$(v-b)\left\{\frac{v-b_1}{x}-\beta-\gamma x\right\}.$$

Le terme $\frac{v-b_1}{x}$ est indéterminé, mais cela n'empêche pas que, multiplié par $v-b$, il devient nul. C'est là encore un résultat qui demande plus ample examen, puisqu'il est obtenu au moyen d'une équation d'état que n'est connue que par approximation. Or, je dois avouer que je ne connais aucune raison péremptoire pour justifier cette proposition. J'ai cru toutefois pouvoir l'admettre avec assez grande certitude, parce que dans tous les cas analogues, où tout un groupe de courbes partent d'un même sommet d'un angle, p. ex. les lignes de distillation d'un système ternaire, j'ai trouvé que cette proposition, qu'elles sont toutes tangentes à un des côtés de l'angle, était vérifiée. Il n'y a d'écarts que dans des cas très exceptionnels.

D'ailleurs, les propositions que je donnerai dans la suite au sujet de l'allure des lignes q seront indépendantes de la direction initiale de ces courbes. Mais ces lignes elles-mêmes auront une allure plus naturelle si la direction initiale est telle que je le suppose que si elle était une autre.

Il résulte de la valeur de $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ donnée ci-dessus que les lignes q ont une tangente parallèle à l'axe v si $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v=0$, et une tangente parallèle à l'axe des x si $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$. Dans un domaine où ne passent pas les lignes $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v=0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$, les lignes q ont donc une allure très simple. Partant du point $x=0$ et $v=b_1$, elles se dirigent toujours vers la

droite et vers des volumes plus grands, de sorte que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ est positif. Aussi, dans ce domaine, $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ et, comme nous allons le voir, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ sont toujours positifs. A mesure que v devient plus grand, la valeur de q se rapproche de $MRT \log \frac{x}{1-x}$, et pour des valeurs très grandes de v les lignes q peuvent être considérées comme des droites parallèles à l'axe des v, distribuées symétriquement sur l'espace compris entre $x = 0$ et $x = 1$. Les lignes pour lesquelles q a une valeur négative s'étendent donc de $x = 0$ à $x = {}^1/_2$, et pour $x = {}^1/_2$ la valeur de q est égale à zéro. Mais nous verrons plus tard que probablement ces lignes présentent dans leur allure toujours deux points d'inflexion aux petits volumes; mon attention fut attirée sur ce point pour la première fois par une remarque de M. Kohnstamm, que des phénomènes d'un tout autre genre portèrent à conclure à l'existence de pareils points d'inflexion dans les lignes q.

Mais là où on passe par la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ (nous parlerons plus tard du cas où l'on aurait aussi $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$), il se présente une nouvelle particularité dans l'allure des lignes q. Une ligne q qui coupe ce lieu géométrique présente au point d'intersection une parallèle à l'axe des v, et renverse alors son allure, en ce sens qu'elle ne continue pas à se diriger vers des valeurs plus grandes de x, mais revient vers des valeurs plus petites de x, de sorte que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$, qui était toujours positif au commencement, est désormais négatif. A partir du point où elles coupent la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ peut être considéré comme égal à $-\infty$, la grandeur $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ diminue en valeur absolue. Cependant, pour $v = \infty$, la ligne q doit redevenir parallèle à l'axe des v. Il faut donc qu'il se présente en chemin un nouveau point d'inflexion dans les lignes q. Cette allure des lignes q est représentée dans la fig. 2, aussi bien dans le cas, considéré en premier lieu, où elles ne coupent pas la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ que dans celui où elles le font. Dans le dernier cas elles ont atteint en

passant une valeur de x plus grande que la valeur finale. Elles finissent par être asymptotiques à une ligne $x = x_c$, et à un volume beaucoup plus petit elles passent par un point $x = x_c$. Le point où

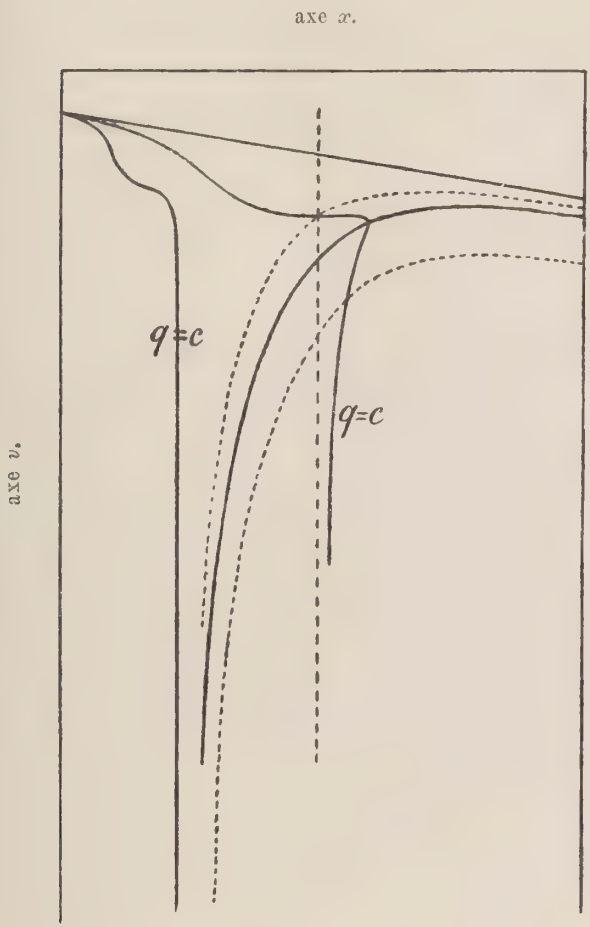


Fig. 2.

elles passent, aux petits volumes, par la même valeur de x que celle par laquelle elles finissent, est situé sur un lieu géométrique dont la forme présente une grande analogie avec celle de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$.

Les points de ce lieu géométrique peuvent être trouvés de la manière suivante.

Si nous écrivons $\psi = MRT\{(1-x)\log(1-x) + x\log x\} + \int_v^\infty p\,dv$

nous avons $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v = q = MRT\log\frac{x}{1-x} + \int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv.$

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, la valeur de q, pour un volume infiniment grand, est $MRT\log\frac{x}{1-x}$. Le lieu géométrique en question doit donc être déterminé par $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv = 0$. On doit donc chercher sur $x =$ la valeur finale un point tel que, si l'on continue suivant la même ligne x, $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right) dx = 0$. Il résulte immédiatement de là que les points du lieu géométrique en question 1°. se borment aux valeurs de x par où passe la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, 2°. que les points doivent être cherchés à des volumes plus petits que ceux de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Pour ces points où le volume est petit on a notamment que $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ est positif, tandis qu'il est négatif pour des points à grand volume; il est vrai que, si le volume est comparable à celui d'un gaz, cette valeur négative est excessivement faible. Même sans établir l'équation $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv = 0$, nous pouvons conclure que le lieu géométrique en question a la même asymptote que $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ même, et doit être cherché pour le reste aux petits volumes. Il présentera donc aussi un point où sa tangente est parallèle à l'axe des x. D'ailleurs, on peut donner toute une série de lieux géométriques, d'une importance plus ou moins grande pour notre théorie, qui ont une allure analogue à celles de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\int_v^\infty \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv = 0$.

Le dernier se déduit de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ par intégration par rapport à v; toutes les lignes que l'on obtient en égalant à zéro les diverses dérivées par rapport à v de la même fonction $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ ont une allure analogue; c'est ainsi que le lieu géométrique $\frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$ est très important pour notre théorie. Il résulte immédiatement des considérations suivantes qu'il a comme asymptote la même ligne x que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ elle-même, et que tous ses autres points doivent être cherchés à des valeurs plus grandes de v. Pour un point de la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ la valeur de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ est nulle. Pour des points dont le x est le même, mais le v plus petit, cette valeur est positive; elle est négative pour des v plus grands. Mais pour $v = \infty$ cette valeur négative est revenue à zéro. Il faut donc que cette valeur ait passé par un maximum négatif à un volume plus grand que celui où cette valeur est nulle. Ce sont là les points où $\frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$. Pour une valeur plus petite du volume on a donc $\frac{d^2p}{dx\,dv}$ négatif; par contre, pour des volumes plus grands, il est positif. L'équation d'état approchée fournit, pour les lieux géométriques mentionnés et les autres, les relations

$$\frac{\frac{db}{dx}}{v-b} = \frac{\frac{da}{dx}}{v} \text{ pour } \int^{\infty} \frac{dp}{dx}\,dv = 0$$

$$\frac{\frac{db}{dx}}{(v-b)^2} = \frac{\frac{da}{dx}}{v^2} \text{ pour } \left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$$

$$\frac{\frac{db}{dx}}{(v-b)^3} = \frac{\frac{da}{dx}}{v^3} \text{ pour } \left(\frac{d^2p}{dx\,dv}\right) = 0,$$

et ainsi de suite.

Mais revenons après cette digression à la description de l'allure des lignes q. Dès qu'une ligne q passe par le lieu géométrique $\int_v^x \left(\frac{dp}{dx}\right)_v dv = 0$, la valeur de x au point d'intersection détermine aussi l'asymptote, dont elle devra se rapprocher à un volume infiniment grand. D'abord elle poursuit encore sa direction vers des valeurs plus grandes de x, mais, quand elle rencontre le lieu géométrique $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, elle a atteint la plus grande valeur de x, et présente une tangente parallèle à l'axe des v. A partir de ce moment elle revient vers des valeurs plus petites de x.

J'aurais traité ainsi toutes les complications dans l'allure des lignes q, s'il n'y avait dans beaucoup de cas, à des valeurs de T où ne se présente pas encore l'état solide, un dernier lieu géométrique encore, qui peut modifier considérablement l'allure des lignes q, au point qu'elle peut amener un équilibre de trois phases, ainsi que nous le verrons plus loin. Les grandeurs $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ figurent de la même façon dans l'équation de la ligne spinodale. On peut déjà déduire de là que l'existence des lieux géométriques $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est d'une même importance pour la détermination de l'allure de la ligne spinodale. Si l'attention s'est portée jusqu'ici pour ainsi dire exclusivement sur la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, cela doit être attribué à ceci, que nous savons avec certitude qu'un mélange binaire donné fournit, à des valeurs de T inférieures à T_k, des points appartenant à un pareil lieu géométrique, tandis que nous ne connaissons pas encore les conditions d'existence d'un lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$; on pourrait peut-être même s'imaginer que ce lieu géométrique reste confiné dans des températures tellement basses, que la substance s'y trouverait à l'état solide, et que par conséquent on n'observerait pas les complications qui résultent du lieu géométrique. Une pareille supposition n'est pas tout à fait vaine, comme nous pouvons l'admettre en toute sécurité, puisque beaucoup de mélanges se comportent d'une façon qui s'accorde parfaitement avec les considérations où l'on fait abstraction de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais je crois pouvoir

admettre avec tout autant de certitude, que les écarts présentés par les mélanges, pour lesquels on observe des phénomènes plus compliqués, ne peuvent s'expliquer sans tenir compte de ce que l'on peut avoir $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$.

L'équation d'état approchée donne pour cette grandeur la valeur suivante:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b^2)} + \frac{MRT\frac{d^2b}{dx^2}}{v-b} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v},$$

que je simplifierai encore un peu en admettant que b dépend de x d'une façon linéaire, c. à d. que $\frac{d^2b}{dx^2} = 0$. Nous pouvons facilement déduire de cette forme que, si $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ peut s'annuler, l'équation $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit représenter une courbe fermée. Aux limites du diagramme v, x la valeur de $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est certainement positive. Pour $x = 0$ et $x = 1$ elle est même infiniment grande. De même pour $v = b$. Et pour $v = \infty$ sa valeur se réduit à $\frac{MRT}{x(1-x)}$, une expression dont la valeur minima est $4\,MRT$. Il est du reste clair que $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ peut devenir négatif à des températures suffisamment basses, pourvu que $\frac{d^2a}{dx^2}$ soit positif. A des températures excessivement basses, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ pourra occuper un espace assez considérable du diagramme v, x, surtout dans le domaine des petits volumes. A mesure que la température s'élève ce lieu géométrique se resserre, et à une certaine température maxima d'existence il se réduit à un seul point. Il y a donc une certaine température au-dessus de laquelle il n'existe plus.

Pour ne pas interrompre trop longtemps la description de l'allure des lignes q, dans le cas où il y a un lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, nous remettrons à plus tard la détermination de la température à laquelle ce lieu géométrique a disparu, et la recherche des valeurs de x et v au point où cette disparition a lieu; nous allons examiner maintenant le

changement que l'existence de ce lieu géométrique introduit dans l'allure des lignes q.

Il résulte de la valeur de $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = -\frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}}{\frac{d^2\psi}{dxdv}}$ que, si une ligne q traverse

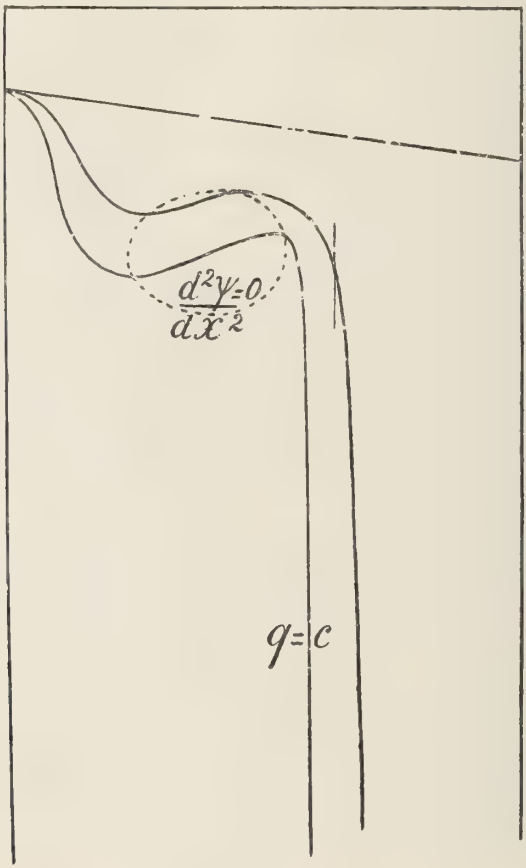


Fig. 3.

la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, elle est parallèle à l'axe des x au point d'intersection Une ligne q qui coupe le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sera donc deux fois paral-

lèle à l'axe des x, et aura une forme représentée par la fig. 3, du moins aussi longtemps qu'elle ne rencontre pas la courbe $\left(\frac{d^2\psi}{dxdv}\right) = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Une pareille forme des lignes q pourra donc se présenter dans le cas où la deuxième composante a une plus grande valeur de b, et une plus faible valeur de T_k, que la première, et, si la température est suffisamment basse, une pareille forme se présentera certainement dans le cas nommé.

Il y a alors un groupe de lignes q, qui présentent un maximum et un minimum de volume. Ce groupe est limité d'une part par la ligne qui correspond à la valeur de q (la plus grande du groupe) pour laquelle les volumes maximum et minimum coïncident et qui touche à la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ au point où cette courbe passe elle-même par le plus petit volume. L'autre ligne q extrême, notamment celle pour laquelle q a la plus petite valeur, est celle pour laquelle il y a de nouveau coïncidence des volumes maximum et minimum, et qui est également tangente à la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, mais au point où cette courbe passe par son plus grand volume. En ces deux points de contact on a $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$; on les obtient donc en cherchant les points où les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$ s'entrecoupent. Le dernier lieu géométrique est indépendant de la température, puisque nous pouvons poser $\frac{d^3a}{dx^3} = 0$. Il résulte de l'équation de la page 37 que:

$$\frac{d^3\psi}{dx^3} = MRT\left\{-\frac{1-2x}{x^2(1-x)^2} + 2\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^3}{(v-b)^3} + \frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{(v-b)^2}\right\} = 0.$$

Si nous négligeons $\frac{d^2b}{dx^2}$, nous déduisons de $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$

$$\frac{\frac{db}{dx}}{v-b} = \sqrt[3]{\frac{1-2x}{2x^2(1-x)^2}}.$$

Le lieu géométrique $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$ ne se rencontre donc que dans la moitié

gauche de la figure, c. à d. pour des valeurs de x plus petites que $^1/_2$. La droite $x = {}^1/_2$ est asymptote à cette courbe, qui n'atteint cette valeur de x que lorsque le volume est infiniment grand. Et comme pour $x = 0$ on doit avoir aussi $c - b = 0$, la courbe $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$ part du même point que toutes les lignes q. Si $\frac{d^2b}{dx^2}$ n'était pas égal à 0, il y aurait tout lieu de supposer cette grandeur positive (Cont. II, p. 21), et nous arrivons à la même conclusion pour ce qui regarde le point d'où la courbe $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$ part et celui où elle aboutit.

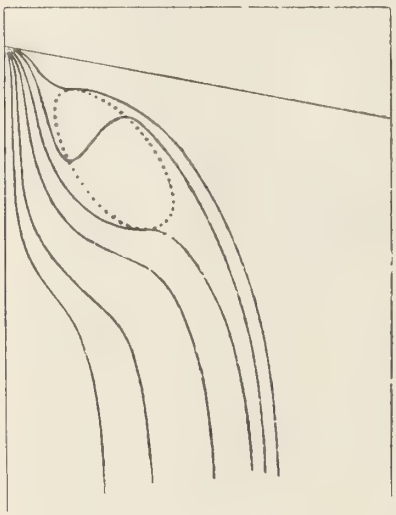


Fig. 4.

Les points de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, où l'on peut tracer des tangentes parallèles à l'axe des x, correspondent donc certainement à des valeurs de x plus petites que $^1/_2$, et les deux courbes extrêmes du groupe des lignes q, qui présentent un maximum et un minimum de volume, ont donc aussi leurs tangentes horizontales dans la moitié gauche de la figure. Pour la ligne le long de laquelle la valeur de q est la plus grande, la valeur correspondante de x est plus petite que pour l'autre ligne extrême du groupe. C'est ce que représente la fig. 4.

En même temps nous avons à remarquer que les points où une ligne q touche la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sont des points d'inflexion de cette courbe, tout comme pour les lignes p, à l'endroit où elles touchent la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. En effet, de

$$q = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v$$

il résulte

$$\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_q + \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$$

et

$$\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q + \left\{\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_q^2 + 2\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_q + \frac{d^3\psi}{dv^3}\right\} = 0.$$

Or, aux points en question, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ parce que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et l'on a en même temps $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$. Il s'ensuit que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$, ce qui résulte d'ailleurs immédiatement de la figure.

A l'intérieur de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ toute ligne q qui la coupe doit également présenter un point d'inflexion, puisqu'elle doit passer d'un volume minimum à un volume maximum. Entre les deux points où l'on peut tracer des tangentes horizontales à $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, il y a donc une série continue de points où les lignes q présentent un point d'inflexion. Mais il y a de même à gauche de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, donc à des valeurs plus petites de x, une série ininterrompue de points où les lignes q doivent avoir des points d'inflexion. Car chaque ligne q tourne, dès qu'elle a quitté l'origine, sa convexité vers l'axe des x. Pour pénétrer horizontalement dans la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, en allant vers des volumes plus petits, il faut qu'au point d'entrée elle tourne sa concavité vers l'axe des x, et ait donc passé par un point d'inflexion. Selon toute probabilité les deux branches du lieu des points d'inflexion se raccordent quelque part. S'il en est ainsi, il faut qu'il y ait une courbe fermée où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$, et on peut s'attendre à ce que cette courbe se rétrécisse par élévation de température, pour disparaître à une certaine température. Mais ces particularités, et d'autres encore, j'en laisserai l'examen pour une autre occasion.

Nous avons donc décrit l'allure des lignes q, 1°. dans le cas où ni $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ ni $\frac{d^2\psi}{dx\,dv}$ ne sont nuls, 2°. dans le cas où il y a une courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$, 3°. dans le cas où il y a une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Il reste encore

à examiner l'allure des lignes q lorsque les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ existent à la fois.

Pour qu'il y ait une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ il suffit que $\frac{d^2a}{dx^2}$ soit positif, ce que nous supposerons toujours, et que T soit inférieur à la valeur pour laquelle la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se réduit à un seul point. Elle peut donc exister pour tout système binaire, sans qu'il soit nécessaire de choisir convenablement les composants. Mais l'existence de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ n'est pas toujours possible, ainsi que nous l'avons déjà vu en parlant des isobares. Si l'on consulte la fig. 1, on reconnaît que la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ ne s'étend pas sur toute la largeur de la figure.

Pour des mélanges où l'allure des isobares est telle qu'elle est représentée dans la partie de gauche de la figure, il n'y a pas du tout de ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Ce n'est que pour des mélanges pour lesquels l'allure des isobares est donnée par la portion moyenne de la fig. 1 qu'elle existe, et elle peut alors se présenter à tous les volumes, quand il y a une asymptote. Elle existe même pour des mélanges où l'allure des isobares est fournie par la partie de droite de la fig. 1, mais alors à des volumes très petits, et elle ne se compose alors que de la branche qui s'approche asymptotiquement de la ligne $v = b$.

Considérons maintenant un mélange, choisi de telle façon qu'il existe réellement une courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, à une température telle qu'il y ait aussi une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Nous avons alors à distinguer encore deux cas: 1°. celui où les deux lieux géométriques ne s'entrecoupent pas, et 2°. celui où ils s'entrecoupent au contraire. S'ils ne s'entrecoupent pas, et si la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ est à droite de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la ligne q, après avoir passé par les volumes maximum et minimum, traversera la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et présentera au point d'intersection une tangente parallèle

à l'axe v; puis elle reviendra vers des volumes plus petits, tout comme cela est représenté dans la fig. 2, pour une des lignes q qui y est dessinée. Cela pourra se présenter par exemple pour des mélanges correspondant à la bande de gauche de la figure des isobares, quand cette bande est suffisamment large pour contenir l'asymptote et la portion de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Si, dans le cas de non-intersection, la position relative des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ est précisément inverse, cela n'est possible que pour des mélanges répondant à une portion de la figure des isobares choisie bien loin à droite. Dans ce cas l'allure des lignes q, qui traversent la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, est représentée par la fig. 5. Mais si les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ s'entrecoupent, ce qui a lieu nécessairement en deux points, l'allure des lignes q est bien plus compliquée. On a alors que le numérateur et le dénominateur de

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = \frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}}{\left(\frac{dp}{dx}\right)_v}$$

sont nuls, de sorte que cette équation ne permet pas de déterminer $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$. On doit alors recourir à

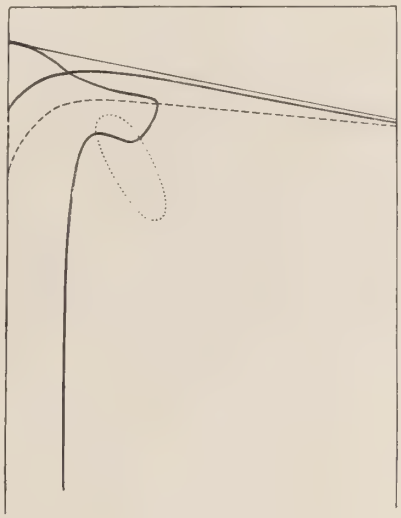


Fig. 5.

$$\left(\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}\right)\left(\frac{dv}{dx}\right)_q^2 + 2\left(\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv}\right)\left(\frac{dv}{dx}\right)_q + \left(\frac{d^3\psi}{dx^3}\right) = 0.$$

Nous avons rencontré un cas analogue en parlant de l'allure des lignes p, notamment le cas où $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ s'entrecoupent, et

nous avons trouvé alors que les deux points d'intersection ont un caractère différent. Au premier point d'intersection la ligne p a deux directions réelles différentes, dépendant du signe de $\frac{d^3\psi}{dx^3} \cdot \frac{d^3\psi}{dv\,dx^2} - \left(\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}\right)^2$. Si cette expression est négative, c'est l'isobare bouclée qui passe par ce point. De même, si nous tirons de cette équation du 2d degré la condition pour que les racines soient réelles, nous trouvons

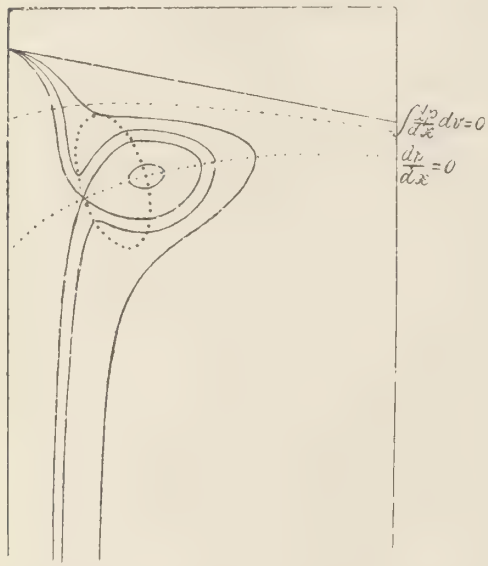


Fig. 6.

$$\left[\frac{d^3\psi}{dx^3}\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2} - \left(\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv}\right)^2\right]$$

négatif, ce que l'on déduit directement, comme condition de l'existence d'une boucle dans une ligne q, de celle pour l'existence d'une boucle dans une *isobare*, en permutant x et v.

La ligne q qui passe par le premier point où l'expression en question est négative est donc une veritable ligne bouclée, et circule autour de l'autre point avant de passer pour la seconde fois par le nœud de la boucle. J'ai dessiné dans la fig. 6, en pointillé, la courbe fermée $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ainsi que $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = -\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right) = 0$. Le point d'intersection situé à gauche est le point double de la boucle. D'après ce qui a été dit plus haut, $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est négatif en ce point et la grandeur $\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}$ est positive, ce que l'on peut déduire aussi d'ailleurs de ce qui a été dit plus haut du signe de $\frac{d^2p}{dx\,dv} = -\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}$. Il est donc satisfait, en ce point, à la condition de réalité des deux valeurs de $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$. Au second point d'intersection $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est positif ainsi que $\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}$. Il n'en résulte pas

encore que $\frac{d^3\psi}{dx^3} \cdot \frac{d^3\psi}{dx\,dv^2} > \left(\frac{d^3\psi}{dv\,dx^2}\right)^2$, mais 1°., en dessinant la ligne bouclée q, on reconnaît qu'il n'y a pas d'autre possibilité que de la faire circuler autour du second point d'intersection, et 2°. tout comme nous l'avons fait remarquer pour le cas analogue de l'allure des lignes p (note au bas de la p. 23), on trouve que l'expression $\frac{d^3\psi}{dx^3} \cdot \frac{d^3\psi}{dx\,dv^2} - \left(\frac{d^3\psi}{dv\,dx^2}\right)^2$ ne s'annulle que si les deux points d'intersection coïncident, c. à d. si les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ se touchent. Il est évident que si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ occupe un plus grand espace, c. à d. aux températures plus basses, la ligne bouclée s'étend plus loin vers la droite, de sorte que les lignes correspondant à des valeurs plus élevées de q doivent être fortement serrées près du point où la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ coupe le deuxième axe ($x = 1$).

La ligne bouclée q est décisive pour l'allure de toutes les autres lignes q. Ainsi, dans la fig. 6, une ligne correspondant à une valeur un peu plus élevée de q coupe, un peu au-dessus du nœud, le lieu $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ en direction horizontale, s'élève ensuite jusqu'à ce qu'elle traverse ce lieu pour la seconde fois, atteint en cet endroit son plus haut point et rencontre ensuite la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ en direction verticale, pour continuer sa route vers le bas après avoir eu deux fois encore une direction horizontale.

Vers le bas elle doit de nouveau se rapprocher asymptotiquement de la valeur de x où elle coupait la ligne $\int \frac{dp}{dx}\,dv = 0$, non loin de son point de départ. Cette ligne a également été dessinée dans la fig. 6. Il est clair que cette ligne ne peut pas couper la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Aussi reste-t-elle bornée dans la fig. 6 à des volumes plus petits que ceux de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Si l'on admettait la possibilité d'une intersection de ces lignes, il en résulterait qu'une ligne q pourrait rencontrer plus d'une fois le lieu géométrique $\int \frac{dp}{dx}\,dv = 0$. Or, comme en

un pareil point de rencontre $q = MRT \log \frac{x}{1-x}$, il s'ensuit qu'à une valeur de q ne correspond qu'une seule valeur de x. Il vaut la peine de remarquer que, sans aucun calcul, nous donnons ainsi la preuve de cette proposition: „Les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\int \frac{dp}{dx} dv = 0$ ne peuvent jamais s'entrecouper". Appliquant l'équation d'état, cela revient à dire: „Les équations:

$$MRT \left\{ \frac{1}{x(1-x)} + \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^2} \right\} = \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v} \text{ et } \frac{MRT \frac{db}{dx}}{v-b} = \frac{\frac{da}{dx}}{v}$$

n'ont aucune racine commune". Et si l'on tire la valeur de v de la deuxième équation et qu'on la substitue dans la première, on obtient l'équation suivante du 2d degré en MRT:

$$(MRT)^2 \left\{ \frac{1}{x(1-x)} + \frac{1}{b^2}\left(\frac{db}{dx}\right)^2 + \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}} \right\} -$$

$$- 2(MRT) \left\{ \frac{1}{b^2}\frac{db}{dx}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{1}{2}\frac{d^2a}{dx^2} \right\} + \frac{1}{b^2}\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = 0.$$

Comme MRT n'a de signification que pour autant que sa valeur soit positive, on voit qu'il faut $\frac{1}{b^2}\frac{db}{dx}\frac{da}{dx} > \frac{1}{2b}\frac{d^2a}{dx^2}$. Or, ce qui précède prouve suffisamment que l'existence du lieu géométrique $\int \frac{dp}{dx} dv = 0$ exige que $\frac{da}{dx}$ soit positif, et de même il faut que $\frac{d^2a}{dx^2}$ soit positif pour qu'il y ait un lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais alors les racines de l'équation du 2d degré sont imaginaires, puisque le carré de $\frac{1}{b^2}\frac{db}{dx}\frac{da}{dx} - \frac{1}{2b}\frac{d^2a}{dx^2}$ est nécessairement plus petit que le carré de $\frac{1}{b^2}\frac{db}{dx}\frac{da}{dx}$, et le carré de cette dernière expression est à son tour plus petit que le produit de $\frac{1}{b^2}\left(\frac{da}{dx}\right)^2$ et du coefficient de MRT.

Mais revenons à la description de l'allure des autres lignes q. Il y a

evidemment une ligne q supérieure qui ne fait que toucher le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et est horizontale au point de contact; en ce point on a d'ailleurs $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$ le long de la courbe. Il y a de même une ligne q qui touche le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ en son point le plus bas; en général ce sera une autre ligne q que celle qui touche le lieu géométrique en son point supérieur. Les lignes q plus élevées que la plus haute de ces deux là reprennent la simple allure, que nous avons représentée (fig. 2) pour la ligne q qui coupe le lieu géométrique $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Seulement, par leur fort élargissement du côté de la deuxième composante, elles subiront encore toutes, à un degré plus ou moins fort, l'influence de la complication décrite ci-dessus. Les lignes q plus basses que la ligne bouclée sont séparées en deux portions: une portion située à gauche, qui présente l'allure normale d'une ligne q coupant $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et une portion détachée qui reste enfermée dans la boucle. Cette portion détachée contourne le deuxième point d'intersection de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ avec $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$; il traverse ce dernier lieu géométrique en ses points le plus haut et le plus bas et le lieu $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ en ses points situés le plus à droite et le plus à gauche. A mesure que la valeur de q s'abaisse davantage, cette portion segmentée se rétrécit de plus en plus, et finit par disparaître comme point isolé. Cela arrive avant que q n'ait atteint une valeur infinie négative, de sorte que des lignes q très basses ont repris tout à fait l'allure simple que ces lignes présentent quand il n'y a que le lieu $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$.

Même dans le cas le plus général de l'allure des lignes q, on peut se faire une idée du lieu géométrique des points d'inflexion de ces lignes, c. à d. des points où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Nous avons déjà remarqué ci-dessus que, s'il y a une courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, il doit y avoir des points d'inflexion des lignes q, à quelque distance de cette courbe et à des volumes

plus grands. S'il y a une asymptote à la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, la série des points d'inflexion des lignes q a évidemment la même asymptote. Dans la fig. 6 cette asymptote tombe en dehors du dessin; elle n'est donc pas présente, mais la partie restante y est, modifiée toutefois dans sa forme par la présence de la boucle. La série nommée de points d'inflexion doit plutôt être considérée comme se composant de deux séries, qui se rejoignent au nœud de la boucle, et sont donc venues jusque dans le voisinage immédiat de la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Il vient donc une série de la gauche, qui se rapproche de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ à mesure qu'elle vient plus près du nœud, et il part de ce nœud une série qui se dirige vers la droite, reste d'abord à l'intérieur de l'espace où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ passe par le point le plus bas de cette courbe, mais se déplace ensuite du côté de la deuxième composante en restant à des volumes plus grands que ceux de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Le point double de la ligne q bouclée est donc aussi un point double pour le lieu géométrique des points d'inflexion des lignes q, et le prolongement des deux branches, que nous avons mentionnées ci-dessus, doit être cherché au-dessus de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Aussi avons-nous là une branche de droite qui reste à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et passe par le point le plus élevé de cette courbe, et une branche de gauche qui, à partir du nœud, reste à la gauche de la ligne q bouclée, et se fusionne probablement avec la branche précédente. Si tel est le cas, les lignes q d'ordre très élevé ou très bas n'ont pas de points d'inflexion.

La ligne spinodale et les points de plissement.

La ligne spinodale est le lieu géométrique des points où une ligne p et une ligne q se touchent. En ces points on a $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ et par conséquent $-\frac{\frac{d^2\psi}{dx\,dv}}{\frac{d^2\psi}{dv^2}} = -\frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}}{\frac{d^2\psi}{dx\,dv}}$ ou $\frac{d^2\psi}{dv^2}\,\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2$. Afin de pou-

voir juger de l'existence de pareils points de contact, nous devons reporter sur un même tracé à la fois les lignes p et les lignes q. Ainsi qu'il résulte de la fig. 1, l'allure des lignes p est fort différente suivant que l'on choisit une bande située à gauche, au milieu ou à droite; mais l'allure des lignes q dans les diverses branches est indépendante du choix des bandes, en ce sens que q_{-x} représente toujours la série des volumes possibles de la première composante et q_{+x} la série des volumes possibles de la deuxième, avec la ligne des volumes limites. Comme l'allure des lignes p peut être fort différente, nous ne pouvons pas représenter dans une seule figure l'allure de la ligne spinodale. D'ailleurs, l'allure des lignes p dépend de la présence de la courbe $-\frac{dp}{dv} = \frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et l'allure des lignes q de la présence de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$; en outre, les deux espèces de lignes dépendent dans leur allure de la présence de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$. Si nous voulions donc illustrer par des figures l'allure de la ligne spinodale dans tous les cas possibles, notre examen serait beaucoup trop long. Nous devrons donc nous borner à traiter les points principaux.

Fig. 7.

Choisissons à cet effet en premier lieu une bande de la partie gauche de la figure générale p, et supposons que la température soit suffisamment basse, notamment inférieure à $(T_k)_2$, pour que la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ soit séparée en deux branches sur toute la largeur de la bande.

Dans la fig. 7, T est supposé plus haut que la température à laquelle

le lieu géométrique $\frac{d^2\Delta}{dx^2} = 0$ disparaît, tandis que la température est plus basse dans la fig. 8. Dans la figure 7 toutes les lignes q ont l'allure très simple que nous avons trouvée dans ce cas, et les lignes p l'allure bien connue, lorsque $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ est positif du côté liquide et du côté vapeur de $\frac{dp}{dv} = 0$, négatif entre les deux branches de cette courbe, le passage de positif à négatif s'effectuant pour $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ par l'infini. Les isobares p_1, p_2 et p_3 sont représentées dans la figure de telle façon que $p_1 < p_2 < p_3$. De même il y a deux lignes q telles que $q_1 < q_2$, et j'ai indiqué les points de contact de p_1 et q_1 et de p_2 et q_2. Il y a aussi un contact de p_3 et q_1 du côté vapeur. Il est clair: 1°. que chaque ligne q fournit deux points de la ligne spinodale, et 2°. que ces points de contact sont en dehors du domaine où $\frac{dp}{dv}$ est positif. D'un autre côté on voit que la distance entre la ligne spinodale et la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ ne peut nulle part devenir très grande. Du côté de la vapeur on ne peut indiquer que par un tracé précis que la ligne spinodale correspond toujours à un volume un peu plus grand que la branche vapeur de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$. Du reste, aux quatre points où la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ coupe les côtés, la ligne spinodale se confond avec cette courbe.

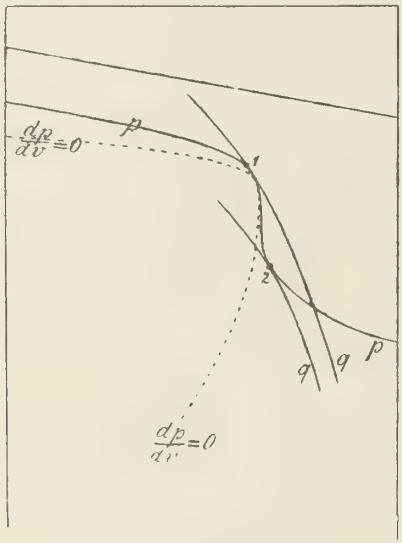


Fig. 7b.

Afin d'avoir aussi une idée des circonstances qui se présentent au

point de plissement, j'ai dessiné la fig. 7 *b*. Pour $T > (T_k)_2$ les deux branches de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ se sont fusionnées, notamment à la valeur de x pour laquelle $T = (T_k)_x$. Il y a une ligne p, notamment celle pour laquelle $p = (p_k)_x$, qui est tangente au point où les deux branches se sont fusionnées à un volume $v = (v_k)_x$, et y présente un point d'inflexion. J'ai dessiné deux portions de lignes q qui touchent à cette ligne p. Les deux points de contact (1) et (2) sont des points de la ligne spinodale et sont encore une fois situés en dehors de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$. Pour une ligne p plus élevée ces points se rapprochent davantage, et le point où ils coïncident est le point de plissement. Comme on a au point (1) $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p > \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ et inversement au point (2) $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q > \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$, on aura au point de coïncidence $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$, ce qui peut servir à caractériser le point de plissement. Un tel point est donc déterminé par les deux équations:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$$

et

$$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q.$$

La remarque suivante n'est peut-être pas superflue. Au point (2) on n'a pas seulement que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est plus petit que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$, mais cette dérivée est même négative. Avant d'atteindre le point de plissement, le point où coïncident deux points de contact des lignes p et q, et où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ ont donc la même valeur, il faut qu'au point (2) $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ change d'abord de signe, par élévation de l'ordre de l'isobare, pour que cette expression puisse devenir égale à $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$. Ce changement de signe a lieu pour le point (2) et non pour le point (1), du moins dans ce cas; cela résulte de ce que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ a toujours une valeur posi-

tive. Nous arrivons donc ici à ces propositions bien connues, qu'au point de plissement l'isobare enveloppe la ligne spinodale et aussi la ligne binodale.

Comme

$$dv_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p dx + \frac{1}{1.2}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p dx^2 + \frac{1}{1.2.3}\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_p dx^3 \text{ etc.}$$

et

$$dv_q = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q dx + \frac{1}{1.2}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q dx^2 + \frac{1}{1.2.3}\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_q dx^3 \text{ etc.}$$

nous trouvons pour un point de plissement

$$dv_p - dv_q = \frac{1}{1.2.3}\left\{\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_p - \left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_q\right\} dx^3 \text{ etc.}$$

En un point de plissement les lignes p et q s'entrecoupent donc en même temps qu'elles se touchent, et cette circonstance ne se modifie pas toujours quand le point est un point de plissement double. Plus tard nous verrons notamment qu'un point de plissement est parfois caractérisé par

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$$

et

$$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0.$$

Passons maintenant à l'examen du cas représenté par la fig. 8 (p. 55). Nous y avons supposé que T est inférieur à la température où la courbe $\frac{d^2v}{dx^2} = 0$ disparaît; ce lieu existe donc, et de plus il est supposé qu'il coupe la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$. Il résulte de cette figure que, pour les courbes q qui présentent un maximum et un minimum de volume, il doit se présenter nécessairement deux nouveaux points de contact avec les lignes p, dans le voisinage des points où le volume est le plus grand ou le plus petit, du moins pour autant que ces points sont situés du côté liquide de $\frac{dp}{dv} = 0$.

Il y a donc un groupe des lignes q sur lesquelles se trouvent 4 points

de la ligne spinodale, et qui coupent donc la ligne spinodale en 4 points. Les deux nouveaux points de contact sont placés de part et d'autre de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et ils ne s'éloignent pas considérablement de cette courbe, tandis que les deux anciens points de contact ne sont pas fort éloignés de $\frac{dp}{dv} = 0$.

A mesure que la valeur de q s'élève, les deux nouveaux points de contact se rapprochent l'un de l'autre. C'est ainsi que nous avons encore dessiné dans la figure la ligne q qui touche $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ au point le plus haut, et pour laquelle $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ en ce point. A cette ligne q aussi deux lignes p différentes peuvent être tangentes, mais elles n'ont pas été figurées. Pour une ligne q plus élevée encore ces points coïncideraient, et par la coïncidence de deux points de la ligne spinodale il se formerait alors un point de plissement. Comme dans ce cas $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est toujours positif, il faut que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$, qui a été longtemps négatif au point situé à gauche, change de signe avant de pouvoir coïncider avec le point situé à droite; c'est là une remarque analogue à celle que nous faisions pour le point de plissement, dont nous parlions tantôt.

Au contraire, si la valeur de q s'abaisse, le point de contact situé le plus à gauche s'éloignera de plus en plus de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et se rapprochera de plus en plus de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$, jusqu'à ce que, pour des lignes q très basses, pour lesquelles, comme nous allons le voir tantôt, le nombre de points de contact est revenu à deux, l'ensemble présente le caractère ordinaire d'un point de plissement situé du côté du liquide.

Mais nous avons à remarquer quelque chose de particulier au sujet des deux points de contact moyens des quatre qui se trouvent sur la ligne q de tantôt. A mesure que l'ordre de la ligne q s'abaisse, ces points se rapprocheront l'un de l'autre et il y aura une ligne q pour laquelle ils coïncident. Alors nous avons de nouveau un point de plissement. Dans ce cas, ni $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ ni $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ ne doivent changer de signe, puisque

ces grandeurs ont toujours le même signe en chacun des points de contacts avant leur coïncidence; elles sont notamment positives dans ce cas. Mais pourtant il y a de nouveau, dans ce cas, outre un contact, encore une intersection des lignes p et q. A gauche de ce point de plissement la ligne q correspond à des volumes plus grands, à droite au contraire à des volumes plus petits que la ligne p, qui d'ailleurs change bientôt après sa marche vers la droite en une marche vers la gauche.

Mais ce point de plissement n'est pas réalisable. Pour les deux points de plissement dont il vient d'être question plus haut, toute la ligne p et toute la ligne q, du moins dans le voisinage de ce point, sont situées en dehors de la ligne spinodale, donc dans la région stable. Dans le cas actuel elles sont dans le domaine instable.

Résumant ce qui vient d'être dit de la fig. 8, il y a donc un groupe de lignes q qui coupent la ligne spinodale en quatre points. Les lignes extrêmes de ce groupe passent par des points de plissement. Celle qui correspond à la plus haute valeur de q passe par le point de plissement réalisable, celle pour laquelle la valeur de q est la plus petite passe par le point de plissement irréalisable. Toutes les lignes q qui tombent en dehors de ce groupe ne coupent la ligne spinodale qu'en deux points. Mais si la température considérée est supérieure à $(T_h)_2$, les lignes q d'ordre plus élevé encore que celle qui passe par le point de plissement liquide-vapeur ne coupent plus la ligne spinodale.

Enfin, encore une dernière remarque sur la ligne spinodale, que l'on peut avoir dans le cas de la fig. 8. Puisque nous avons laissé se couper les lignes $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, il y a un domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ sont tous deux négatifs. Dans un tel domaine le produit de ces grandeurs est positif et peut devenir égal à $\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2$. Si tel est le cas, cela a lieu le long d'un lieu géométrique, formant une courbe fermée. Dans ce domaine il y a donc une partie de la courbe spinodale qui est tout à fait séparée de la spinodale dont nous avons parlé. Au point de vue de l'allure des lignes p et q, cela signifie que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ sont tous deux négatifs, de sorte qu'un contact n'est pas impossible. Une pareille portion isolée d'une ligne spinodale enveloppe alors une portion de surface ψ qui, vue d'en dessous, est concave concave. Si nous considérons les points à l'intérieur de la ligne spinodale comme représentant des équilibres

instables, les points situés à l'intérieur de cette portion isolée de la ligne spinodale sont instables „a fortiori". Comme la présence d'une pareille portion de ligne spinodale ne peut pas contribuer à la bonne intelligence des états qui sont susceptibles de réalisation, nous ne nous en occuperons pas.

Il résulte de cette description et du dessin (fig. 8) que dans ce cas la ligne spinodale a une allure plus compliquée que celle qu'elle aurait si la courbe $\frac{d^2 \psi}{dx^2} = 0$ n'existait pas. Elle présente du côté du liquide une portion qui est refoulée du côté des petits volumes. Il n'y a pourtant pas lieu de parler ici d'un pli longitudinal. On pourrait parler d'un pli plus ou moins compliqué. Nous ne nous servirons du nom de pli longitudinal que dans le cas où nous rencontrerons une portion tout à fait séparée du pli ordinaire, qui aura alors une direction essentiellement parallèle à l'axe v.

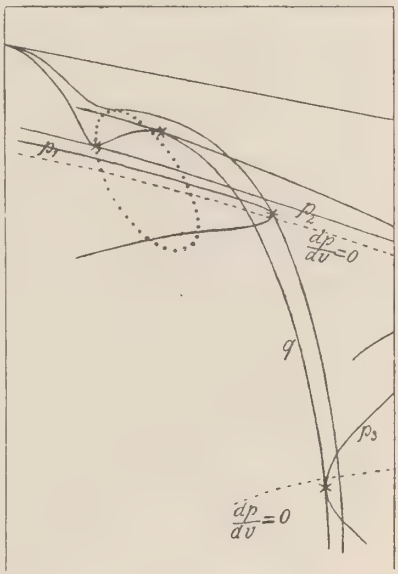


Fig. 8.

Il nous reste encore à répondre à une question importante: Qu'advient-il de la ligne spinodale et des points de plissement lorsque la température s'élève?

A une température un peu plus haute que $(T_k)_2$. il y a trois points de plissement dans le diagramme. 1°. Le point réalisable du côté des volumes liquides. 2°. Le point de plissement caché, également du côté des volumes liquides. 3°. Le point de plissement réalisable vapeur-liquide. Nommons les par ordre P_1, P_2, P_3. Il y a maintenant deux possibilités, savoir 1°. que par élévation de température P_1 et P_2 se rapprochent l'un de l'autre et finissent par coïncider, de sorte que le pli a repris sa forme simple, avant que P_3 ait disparu à $T = (T_k)_1$; et 2°. que par élévation de température P_2 et P_3 coïncident et disparaissent, et dans ce cas là aussi le pli a repris une

forme simple. Seulement, dans ce dernier cas, on peut prévoir que le point de plissement correspond à un très petit volume et par conséquent à une très haute pression. Alors aussi tous les équilibres hétérogènes ont disparu pour $T = (T_k)_1$. Il se peut qu'il y ait alors encore une troisième possibilité, savoir que le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaisse à une température plus élevée que $(T_k)_1$. Il apparaîtrait alors en dehors du point de plissement P_1, à $T = (T_k)_1$, un nouveau point de plissement du côté de la première composante. Par là le pli se fermerait complètement, et ce n'est qu'à la température où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît que tous les équilibres hétérogènes auraient disparu.

Examinons brièvement ces diverses possibilités. Nous nous bornerons à décrire ce qui se passe dans ces cas, et laisserons pour le moment sans réponse la question de savoir quelles sont les propriétés des substances mélangées qui déterminent si telle circonstance ou telle autre se présente. Si P_1 et P_2 coïncident, il faut que la partie du lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ que nous avons dessinée dans la fig. 8 dans une région de volumes plus petits que pour $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ soit arrivée, par élévation de température, totalement ou presque totalement dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif; il se peut aussi que tout le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ait disparu par augmentation de T.

Or, en P_1, le coefficient de dx^3 dans l'équation

$$dv_p - dv_q = \frac{1}{1.2.3}\left\{\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_p - \left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_q\right\} dx^3$$

déjà donnée précédemment est négatif, tandis qu'il est positif en P_2. Si les deux points P_1 et P_2 coïncident ce facteur s'annulle. Au point de coïncidence de ces points de plissement, que M. Korteweg a appelés *points de plissement hétérogènes*, on a donc non seulement $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$, mais encore $\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_p = \left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_q$.

Si P_2 et P_3 coïncident, $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ s'est resserré par élévation de température. $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$ se resserre aussi par élévation de température et se déplace en entier, ainsi que j'espère le faire voir plus loin. Mais le rétrécissement de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, dont le sommet se dirige vers la gauche, s'opère relativement plus vite, de sorte que le sommet finit p. ex. par tomber dans la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif. L'existence du point P_3 exige que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ soit positif. Le point P_2 est à droite de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et au-dessus de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Si le sommet de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est à l'intérieur de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, ni P_2 ni P_3 ne peuvent plus exister. Ils ont donc déjà disparu par coïncidence avant que les deux courbes aient pris cette situation relative. La même chose s'applique à la coïncidence des points de plissement hétérogène. En P_2 le coefficient de dx_3 est positif, et en P_3 ce coefficient est négatif. A la coïncidence on a donc: $\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_p = \left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_q$. Mais, par augmentation de T, le sommet de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ sortira de nouveau du domaine où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif. La courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ne peut notamment pas s'étendre jusqu'à $x = 0$, tandis que à $T = (T_t)_1$ la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a son sommet en $x = 0$. Nous en concluons que, lorsque la température s'élève davantage,

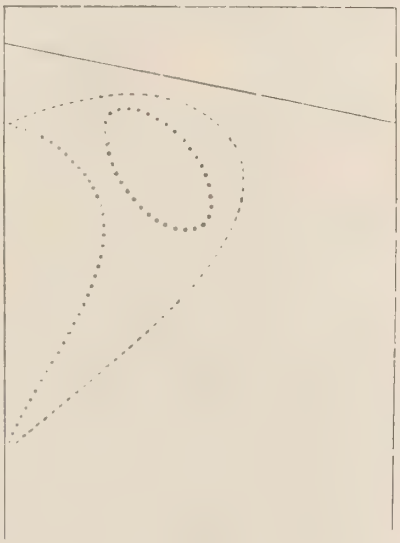


Fig. 9.

les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent plus, mais prennent la situation indiquée par la fig. 9.

La courbe spinodale contourne les deux courbes et est donc forcée, par la présence de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, de rester à une distance extraordinairement grande de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. On pourrait se demander peut-être si la ligne spinodale ne peut pas se scinder en deux parties séparées, dont l'une enferme la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et dont l'autre circule autour de cette courbe. La réponse est: probablement non. Aux points compris entre les deux courbes, $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ sont bien positifs, mais petits, tandis que $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$ ne s'annulle nulle part et aura donc dans toute la figure une valeur relativement grande. Si la température à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît est supérieure à $(T_k)_1$, $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ quitte la figure vers la gauche, la ligne spinodale se ferme à $x = 0$ et $T = (T_k)_1$, et le nouveau point de plissement, dont nous avons parlé ci-dessus, fait son apparition. A partir de ce moment nous avons une ligne spinodale avec deux points de plissement réalisables. Il est difficile dans ce cas de représenter la courbure des lignes p et q, parce que les deux groupes de lignes sont faiblement courbés. Mais, si l'on s'en tient à la règle, qu'en des points de plissement réalisables les lignes p et q enveloppent la spinodale, on conclut qu'en P_1 les valeurs de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ sont positives, tandis qu'elles sont négatives dans l'autre point de plissement. A la coïncidence de ces points, que M. Korteweg a appelés des points de plissement *homogènes*, on a $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Au-dessus de la température à laquelle cela arrive, les lignes p et q n'ont plus de points de contact. Par la disparition du lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, les lignes p ont pris une allure essentiellement de gauche à droite, c. à d. dans la direction de l'axe des x. Par la disparition du

lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ l'allure des lignes q s'est également simplifiée et elle suit essentiellement l'axe des v, du moins à un volume qui est un peu plus grand que le volume limite.

Un grand nombre des résultats relatifs à l'allure de la ligne spinodale et à la situation des points de plissement, auxquels nous sommes arrivés, dans ce qui précède, en examinant la façon dont les lignes p et q peuvent arriver au contact, peuvent être vérifiés au moyen de l'équation différentielle de la ligne spinodale. Celle-ci peut évidemment servir aussi lorsque nous choisissons une autre bande, que celle que nous avons considérée jusqu'ici.

De

$$\frac{d^2\psi}{dv^2}\frac{d^2\psi}{dx^2} - \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2 = 0$$

nous déduisons

$$\left\{\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^2\psi}{dv^3} + \frac{d^2\psi}{dv^2}\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv} - 2\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}\right\} dv +$$

$$+ \left\{\frac{d^3\psi}{dx^3}\frac{d^2\psi}{dv^2} + \frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2} - 2\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv}\right\} dx +$$

$$+ \left\{-\frac{d^2\eta}{dx^2}\frac{d^2\psi}{dv^2} - \frac{d^2\eta}{dv^2}\frac{d^2\psi}{dx^2} + 2\frac{d^2\eta}{dx\,dv}\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right\} dT = 0.$$

Nous arrivons à cette forme du coefficient de dT en songeant que de

$$d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + q\,dx$$

il résulte

$$d\psi = -\eta\,dT - p\,dv + q\,dx,$$

de sorte que $\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{vx} = -\eta$ et par conséquent $\frac{d^3\psi}{dT\,dv^2} = -\left(\frac{d^2\eta}{dv^2}\right)_{xT}$ etc.

Cette équation différentielle, très compliquée, peut être mise sous une forme bien simple.

Considérons à cet effet en premier lieu le coefficient de dv. En y

remplaçant $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ par l'expression $\frac{\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dv^2}}$ et écrivant $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ au lieu de

$$-\frac{\frac{d^2\psi}{dx\,dv}}{\frac{d^2\psi}{dv^2}},$$ ce coefficient devient

$$\frac{d^2\psi}{dv^2}\left\{\frac{d^3\psi}{dv^3}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p^2+2\frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p+\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv}\right\}.$$

De $p=-\frac{d\psi}{dv}$ nous déduisons:

$$\frac{d^2\psi}{dv^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p+\frac{d^2\psi}{dx\,dv}=0$$

et

$$\frac{d^2\psi}{dv^2}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p+\left\{\frac{d^3\psi}{dv^3}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p^2+2\frac{d^3\psi}{dv^2\,dx}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p+\frac{d^3\psi}{dx^2\,dv}\right\};$$

d'où résulte que nous pouvons mettre le coefficient de dv sous la forme

$$-\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)^2\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p.$$

Nous pourrions opérer de la même façon avec le coefficient de dx, mais nous trouvons immédiatement la forme de ce facteur, en permutant dans celui de dv les grandeurs v et x d'une part, p et q d'autre part. Nous obtenons ainsi

$$-\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)^2\left(\frac{d^2x}{dv^2}\right)_q.$$

Aussi longtemps que nous maintenons T constant, ce qui est nécessaire pour trouver l'allure d'une ligne spinodale, l'équation différentielle peut donc s'écrire:

$$-\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)^2\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p dv-\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)^2\left(\frac{d^2x}{dv^2}\right)_q dx=0.$$

En tenant compte de ce que $\left(\frac{d^2x}{dv^2}\right)_q=-\left(\frac{dx}{dv}\right)_q^3\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$, nous trou-

vons, après quelques réductions qui n'ont pas besoin d'explication, la relation bien simple:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q} \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}.$$

Comme première conséquence de cette équation, nous déduisons la proposition: que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q}$ ont le même signe si $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ ont le même signe, et inversement. C'est ainsi que dans la fig. 7 $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ ont toujours des signes contraires du côté vapeur, et comme $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q}$ est positif, on a $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ négatif sur la branche vapeur de la ligne spinodale. Par contre, du côté du liquide les courbures des lignes p et q sont de même signe, de sorte que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q}$ sont positifs. Mais si $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ y était réellement négatif, ainsi que je l'ai dessiné par hasard au point 2 de la ligne spinodale, la ligne spinodale se dirigerait vers les petits volumes pour une valeur croissante de x. S'il se présente donc sur la ligne spinodale des points où le volume est maximum ou minimum, il faut qu'en ces points $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Par contre, si $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ est infiniment grand, ce qui se présente dans le cas considéré quand, pour $T > (T_k)_2$ la ligne spinodale est fermée vers la droite, il faut que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, et la ligne p doit présenter une inflexion en ce point, une conclusion à laquelle nous étions déjà arrivés d'ailleurs d'une autre façon. On pourrait tirer de cette équation différentielle de la ligne spinodale une quantité d'autres conséquences. Je me bornerai à indiquer encore la suivante. En un point de plissement $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q}$. Il en résulte pour un point de plissement $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$.

Si $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ est indéterminé en un point d'une ligne spinodale, il faut que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ soient nuls à la fois. Cela se présente en deux circonstances: 1°. dans un cas traité ci-dessus, lorsque toute la ligne spinodale se réduit à un seul point, 2°. lorsque la ligne spinodale se sépare en deux branches, ainsi que cela arrive pour des mélanges qui offrent un minimum de T_k. Dans le premier cas le point qui disparaît a les propriétés d'un point isolé, dans le second cas du point double d'une boucle.

Le coefficient de dT dans l'équation différentielle de la ligne spinodale peut s'écrire:

$$-\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{d^2T\eta}{dx^2}\right)_{vT}\frac{d^2\psi}{dv^2}-2\left(\frac{d^2T\eta}{dx\,dv}\right)_T\frac{d^2\psi}{dx\,dv}+\left(\frac{d^2T\eta}{dv^2}\right)_{Tx}\frac{d^2\psi}{dx^2}\right\},$$

ce qui, en remplaçant $T\eta$ par $\varepsilon-\psi$, se réduit à

$$-\frac{1}{T}\left\{\frac{d^2\psi}{dv^2}\frac{d^2\varepsilon}{dx^2}-2\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\frac{d^2\varepsilon}{dx\,dv}+\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^2\varepsilon}{dv^2}\right\},$$

ou à

$$-\frac{1}{T}\frac{d^2\psi}{dv^2}\left\{\frac{d^2\varepsilon}{dv^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{p=q}+\frac{d^2\varepsilon}{dx\,dv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q}+\frac{d^2\varepsilon}{dx^2}\right\}.$$

On trouve pour la première fois le facteur par lequel il faut multiplier $-\frac{1}{T}\frac{d^2\psi}{dv^2}$ dans la form. (4) de ma note dans ces *Archives*, 30, 266. 1896, et à la fin de cette note j'ai mis ce facteur sous la forme

$$-\frac{2a}{v}\left\{\left(\frac{1}{v}\frac{dv}{dx_p}-\frac{1}{2a}\frac{da}{dx}\right)^2+\frac{a_1a_2-a_{12}^2}{a^2}\right\},$$

qui prouve que dans tous les cas où $a_1a_2>a^2_{12}$ cette expression est négative. J'admettrai ici aussi que ce facteur est toujours négatif, mais je reviendrai peut-être plus tard sur cette question, pour la soumettre à une discussion approfondie.

Par ces réductions l'équation différentielle de la ligne spinodale peut s'écrire

$$\frac{d^2\psi}{dv^2}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}dv+\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{qT}dx+\frac{dT}{T}\left(-\right)=0.$$

De cette équation résulte entre autres la règle relative au déplacement de la ligne spinodale par augmentation de T, qui dit que, x restant constant, la valeur de v augmente du côté où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est positif, et inversement. Les deux branches d'une ligne spinodale se rapprochent donc l'une de l'autre par élévation de température. Mais je passe sous silence les autres particularités qui pourraient se présenter dans l'application de cette formule. Tout ce que je veux faire encore, c'est déduire l'équation différentielle de la ligne spinodale par élimination de dv, si nous nous la figurons donnée par une relation entre p, x et T. Nous trouvons ainsi

$$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)dp = \left(\frac{dp}{dx}\right)_{v,T}\left[\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{p,T} - \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{q,T}\right]dx + \\ + \frac{dT}{T}\left[(-) + T\left(\frac{dT}{dp}\right)_{v,x}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}\right]$$

En un point de plissement le coefficient de dx disparaît, et nous retrouvons l'équation (4) de tantôt pour la courbe des points de plissement. A température constante nous trouvons pour la ligne spinodale:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v \left\{1 - \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}\right\}.$$

Nous passons maintenant à la description de l'allure de la ligne spinodale et de la situation des points de plissement, dans le cas où nous choisissons des bandes à droite dans la fig. 1. Nous avons vu que, pour décider quels sont les divers cas qui peuvent se présenter, nous devons connaître la situation relative des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, auxquelles nous ajouterons maintenant la courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$; c.à d. que nous devons connaître, aux diverses températures, la situation relative des trois courbes, déterminées par les expressions qui figurent dans l'équation de la ligne spinodale.

Nous pouvons dire que les courbes $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ sont suffisam-

ment connues, et la connaissance de la situation relative de ces deux courbes a déjà permis antérieurement d'expliquer suffisamment les phénomènes critiques de mélanges à minimum de température critique; et bien que pour ce qui regarde la situation relative de ces courbes quelques détails n'aient pas encore été nettement mis en lumière, je supposerai pourtant que les propriétés de ces lignes soient connues.

Quant à la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, elle est moins bien connue, et il résulte de ce qui précède que, pour bien comprendre la façon dont se présentent des plis composés, nous devons connaître la situation de cette courbe par rapport à $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est située toute entière dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, elle n'a pas d'influence notable sur l'allure de la ligne spinodale; mais si elle est en partie ou entièrement en dehors de cette région, son influence sur l'allure de la ligne spinodale est grande au contraire, et l'existence de cette courbe rend compte de la complexité du pli et est la cause des phénomènes de miscibilité imparfaite. Voilà pourquoi j'ai cru bien faire, avant de passer à la description de l'allure de la ligne spinodale en d'autres régions de la fig. 1, d'examiner les propriétés de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Un examen absolument exact de cette courbe exigerait évidemment une connaissance absolument exacte de l'équation d'état. Mais l'expression antérieurement admise comme équation approchée de cette courbe:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = MRT\left\{\frac{1}{x(1-x)} + \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^2}\right\} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v} = 0$$

suffira, comme nous le verrons, pour nous donner une idée des diverses situations de la courbe par rapport à $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$.

La courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$.

L'équation différentielle de cette courbe:

$$\frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx + \frac{d^3\psi}{dx^2 dv}\,dv + \frac{d^3\psi}{dx^2 dT}\,dT = 0$$

peut-être mise sous les formes suivantes:

$$\frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx + \frac{d^3\psi}{dx^2 dv}\,dv - \frac{d^2 T\eta}{dx^2{}_{vT}}\,\frac{dT}{T} = 0$$

ou

$$\frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx + \frac{d^3\psi}{dx^2 dv}\,dv - \frac{d^2(\varepsilon - \psi)}{dx^2{}_{vT}}\,\frac{dT}{T} = 0$$

ou

$$\frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx + \frac{d^3\psi}{dx^2 dv}\,dv - \frac{d^2\varepsilon}{dx^2{}_{vT}}\,\frac{dT}{T} = 0$$

ou encore

$$\frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx + \frac{d^3\psi}{dx^2 dv}\,dv + \frac{1}{v}\,\frac{d^2 a}{dx^2}\,\frac{dT}{T} = 0.$$

La courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ne peut exister, pour des valeurs positives de T, que moyennant $\frac{d^2 a}{dx^2}$ positif. Nous déduisons donc de la dernière forme que $\left(\frac{dx}{dT}\right)_v$ est positif pour les points où $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est négatif, et inversement.

On en déduit de même que $\left(\frac{dv}{dT}\right)_x$ est positif aux points où $\frac{d^3\psi}{dv\,dx^2}$ est négatif, et inversement. Le passage des points où $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est négatif à ceux où cette expression est positive a lieu sur la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, notamment aux points où le volume est maximum ou minimum et où l'on a donc $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$; et le passage des points pour lesquels $\frac{d^3\psi}{dv\,dx^2} = -\left(\frac{d^2 p}{dx^2}\right)_{vT}$ est négatif à ceux où cette expression est positive s'opère aux points où x est un maximum ou minimum. Il résulte de tout cela que la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se resserre à mesure que la température s'élève et se réduit à un point pour une certaine valeur T_g de T. Pour notre but il est donc nécessaire de déterminer la valeur de T_g,

ainsi que de x_g et v_g, au point où ce lieu géométrique disparaît. Analytiquement cela veut dire que nous avons à déterminer les valeurs de T, x et v qui satisfont à

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0, \qquad \frac{d^3\psi}{dx^3} = 0 \text{ et } \frac{d^3\psi}{dv\,dx^2} = -\frac{d^2p}{dx^2} = 0,$$

ou aux équations

$$MRT\left\{\frac{1}{x(1-x)} + \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^2}\right\} = \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v} \tag{1}$$

$$\frac{(1-2x)}{2x^2(1-x)^2} = \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^3}{(v-b)^3} \tag{2}$$

et

$$MRT\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^3} = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v^2}. \tag{3}$$

Si l'on divise (1) par (3), on obtient une relation entre x et v, qui combinée avec (2) peut conduire à la connaissance de x_g et v_g.

On obtient ainsi:

$$\frac{(v-b)^3}{x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2} = v + b = (v-b) + 2b,$$

et comme $(v-b)^3 = \left(\frac{db}{dx}\right)^3 \frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}$ on trouve:

$$\frac{b}{\frac{db}{dx}} = \frac{x(1-x)}{1-2x} - \frac{1}{2}\left\{\frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}\right\}^{1/3}; \tag{4}$$

d'où, posant $b = b_1 + x\frac{db}{dx}$,

$$\frac{b_1}{\frac{db}{dx}} = \frac{x^2}{1-2x} - \frac{1}{2}\left\{\frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}\right\}^{1/3}. \tag{5}$$

Comme le 1er membre de la dernière équation représente le rapport de la grandeur de la molécule de la 1ère composante à la différence des grandeurs des molécules des deux composantes; on voit que x_g ne dépend que du rapport de grandeur des molécules des deux composantes

En prenant les deux cas extrêmes: 1°. celui où b_1 pourrait être posé égal à 0 et 2° celui où b_2 est égal à b_1, nous trouvons les deux valeurs extrêmes de x_g.

Pour $b_1 = 0$ on a $\left(\frac{2x^2}{1-2x}\right)^3 = \frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}$, ou $4x^4 = (1-x)^2(1-2x)^2$, ou encore $2x^2 = (1-x)(1-2x)$, d'où $x = {}^1/_3$. Pour l'autre cas extrême, $\frac{db}{dx} = 0$, nous trouvons $x = {}^1/_2$.

Dans le tableau suivant j'ai donné quelques valeurs de $\frac{b_1}{b_2 - b_1}$ qui correspondent à des valeurs arbitrairement choisies de x_g.

x_g	$\frac{b_1}{b_2-b_1}$	$\frac{v-b}{b}$	y_g (voir p. 70)
${}^1/_3$	0	2	0,5
0,4	0,3704	1,115	0,358
0,45	1,5	0,505	0,216
0,46	2,08	0,457	0,186
0,47	3,06	0,363	0,154
0,48	5,04	0,265	0,117
0,49	10,91	0,191	0,0874
0,5	∞	0	0.

Si l'on a calculé inversement la valeur de x_g au moyen d'une valeur donnée de $\frac{b_1}{\frac{db}{dx}}$, on détermine v_g au moyen de l'équation

$$v - b = \frac{db}{dx}\sqrt[3]{\frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}}.$$

Dans le cas où $\frac{db}{dx} = 0$, et par conséquent $x_g = {}^1/_2$, cette équation donne pour $v - b$ une valeur indéterminée. Il vaut donc mieux donner

pour $v - b$ une expression où $\frac{db}{dx}$ ne figure pas. A l'aide de la form. (4) nous trouvons:

$$(v - b) = b \frac{\sqrt[3]{\frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}}}{\frac{x(1-x)}{1-2x} - \frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{2x^2(1-x)^2}{1-2x}}}$$

ou

$$\frac{v-b}{b} = \frac{2}{\sqrt[3]{\frac{4x(1-x)}{(1-2x)^2} - 1}}.$$

Le tableau précédent donne aussi les valeurs de $\frac{v-b}{b}$ qui correspondent à des valeurs données de x_g. Pour des valeurs de x_g qui diffèrent très peu de $^1/_2$, la valeur de $\frac{v-b}{b}$ se rapproche de $2\sqrt[3]{(1-2x_g)^2}$.

La valeur de MRT_g peut être mise sous la forme suivante:

$$MRT_g = \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{b} x(1-x) \frac{1 - \left[\frac{(1-2x)^2}{4x(1-x)}\right]^{1/3}}{\left\{1 + \left[\frac{(1-2x)^2}{4x(1-x)}\right]^{1/3}\right\}^2}.$$

La température à laquelle le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ disparaît dépend donc en premier lieu de la valeur de x pour laquelle il disparaît, et en second lieu de la grandeur $\frac{d^2a}{dx^2}$. Comme d'après la form. (5) x peut être compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$, le coefficient de $\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{b}$ pourra varier entre $\frac{4}{81}$ et $\frac{1}{4}$. La valeur de ce coefficient est donc uniquement déterminée par le rapport entre b_1 et b_2. Pour $b_1 = 0$ la valeur est $\frac{4}{81}$, pour $b_1 = b_2$ elle est $\frac{1}{4}$. Plus la différence de dimension des molécules est grande, plus le coefficient est petit, et plus basse sera la température à laquelle la

courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît. Et comme l'existence de ce lieu géométrique est une des causes principales de la miscibilité imparfaite à l'état liquide, des molécules de même grandeur $\left(\frac{d^2a}{dx^2}\right.$ restant toujours le même$\left.\right)$ se mélangeront plus difficilement que d'autres dont la grandeur diffère considérablement. C'est là une propriété à laquelle on aurait pu arriver sans calculs. Mais en second lieu la valeur de la grandeur $\frac{d^2a}{dx^2} = 2\,(a_1 + a_2 - 2\,a_{12})$ a une grande influence sur la hauteur de cette température, et cela même à un degré tel, que si $\frac{d^2a}{dx^2}$ était nul le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ aurait déjà disparu au zéro absolu. D'ailleurs, nous avons déjà fait observer dès le commencement que, si $\frac{d^2a}{dx^2}$ était négatif, le lieu géométrique ne pourrait pas exister. Par contre, tout ce qui abaisse a_{12} élève T_y et favorise donc la miscibilité limitée. Nous pouvons, dans quelques cas limites, comparer la valeur de T_y avec celle de T_k : 1°. dans le cas où nous comprimerions comme deuxième composante dans une substance un gaz satisfaisant exactement aux lois de Boyle-Mariotte et Gay-Lussac. Pour un pareil gaz nous devrions poser b_1 et a_1 égaux à zéro, et il en serait certainement de même pour a_{12}. Alors la valeur que l'on doit attribuer à x dans la formule pour T_y est $\frac{1}{3}$. Comme dans ce cas le a_x du mélange ne contient qu'un terme et est égal à a_2x^2, on a $\frac{d^2a}{dx^2} = 2\,a_2$. Quant à la valeur de b_x pour le mélange, elle est b_2x. Dans cette hypothèse nous trouvons donc $MRT_y = \frac{8}{27}\frac{a_2}{b_2}$, c. à d. que T_y est égale à la température critique de la 2e composante. Alors la valeur de T_k pour chaque mélange, considéré comme une substance simple, est égale à $x(T_k)_2$, et par conséquent $T_y = 3\,(T_k)_x$. Pour une valeur de T un peu plus basse que $(T_k)_2$, le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se réduit à une très mince bande du côté de la deuxième composante, pendant que le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est encore présent

et peut être comparé à une petite figure circulaire, dont le centre a pour coordonnées $x = {}^1/_3$ et $v = b_2$. L'équation de la ligne spinodale peut alors s'écrire :

$$\frac{MRT}{\left(\frac{v}{x} - b_2\right)^2} = \frac{2\,a_2}{\left(\frac{v}{x}\right)^2},$$

ce qui représente deux lignes droites, joignant le point $x = 0$, $v = 0$ aux points où $-\frac{dp}{dv} = 0$ pour la deuxième composante. Pour des températures qui ne sont pas trop au-dessous de $(T_k)_2$ le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est donc tout entier en dehors de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et n'est situé que dans la moitié gauche de la figure. 2°. Comme deuxième cas limite nous posons $b_1 = b_2$, mais a_1 et a_2 différents l'un de l'autre. Alors $MRT_g = \frac{d^2a}{dx^2}\frac{x\,(1-x)}{b}$, et comme alors $x = \frac{1}{2}$, $MRT_g = \frac{2\,(a_1 + a_2 - 2\,a_{12})}{4\,b}$, tandis que pour $x = \frac{1}{2}$, $MRT_g = \frac{8}{27}\frac{a_1 + a_2 + 2\,a_{12}}{4\,b}$. Dans ce cas-là aussi T_g peut être plus grand que T_k, savoir quand $\frac{27}{4}(a_1 + a_2 - 2\,a_{12}) > (a_1 + a_2 + 2\,a_{12})$, c. à d. $2\,a_{12} < \frac{23}{31}(a_1 + a_2)$. Mais, même si l'on avait $T_g < T_k$, cela ne signifierait pas encore que, peu avant sa disparition, le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est situé dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. Les valeurs de $\frac{v-b}{b}$ calculées tantôt prouvent que cette disparition a lieu pour un très petit volume, qui peut être plus petit, et sera certainement plus petit dans le cas limite, que les volumes liquides de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Pour juger si la disparition de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ a lieu dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, on peut substituer les valeurs de T_g, x_g et v_g dans l'expression de $\frac{d^2\psi}{dv^2}$, et examiner quelles sont les conditions dans lesquelles cette valeur de $\frac{d^2x}{dv^2}$ devient négative. Si nous écrivons $\frac{(1-2\,x_g)^2}{4\,x_g\,(1-x_g)} = y_g{}^3$, nous avons

$$MRT_g = \frac{d^2a}{dx^2}\frac{x_g(1-x_g)}{b_g}\frac{1-y_g}{(1+y_g)^2}, \quad \frac{v_g-b_g}{b_g} = \frac{2y_g}{1-y_g}, \quad \frac{v_g}{b_g} = \frac{1+y_g}{1-y_g}$$

et

$$\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_g = \frac{MRT_g}{(v_g-b_g)^2} - \frac{2a}{v_g^2}.$$

Le signe de $\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_g$ dépend donc de $MRT_g - \frac{2a}{b_g}\frac{(v_g-b_g)^2}{v_g^2}\frac{b_g}{v_g}$ ou

$$\frac{d^2a}{dx^2}\frac{x_g(1-x_g)}{b_g}\frac{1-y_g}{(1+y_g)^2} - \frac{2a}{b_g}\frac{4y_g^2}{(1+y_g)^2}\frac{1-y_g}{1+y_g},$$

ou encore $(a_1 + a_2 - 2a_{12})\,x_g(1-x_g) - a\,\frac{4y_g^2}{1+y_g}$.

Pour discuter cette dernière grandeur nous considérerons d'abord le cas limite mentionné en premier lieu, où a_1 et a_{12} peuvent être négligés par rapport à a_2 et où l'on peut poser $a = a_2 x^2$; d'après le tableau de la p. 67 on a alors $y_g = \frac{1}{2}$. Avec cette valeur de y_g l'expression en question devient

$$a_2 x\left\{1 - x - \frac{2}{3}x\right\},$$

et est donc positive.

Dans l'autre cas limite, où $y_g = 0$, elle est également positive. Mais dans des cas intermédiaires, particulièrement ceux où $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ est petit par rapport à a, et où b_1 et b_2 sont inégaux, elle sera négative, et peu avant sa disparition le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sera situé dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif; alors l'existence de ce lieu géométrique aura peu d'influence sur l'allure de la ligne spinodale, et ne donnera donc pas lieu à un pli compliqué [1]), ou plutôt à une ligne spinodale qui s'écarte fort de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

---

[1]) Il est à peine nécessaire que j'insiste encore une fois la-dessus, que dans cette note je ne cherche plus exclusivement la cause de la complication des plis dans une manière anormale de se conduire des composantes, à laquelle je croyais

Examinons encore comment le point où le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît est situé par rapport à la courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ ou $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Substituons à cet effet les valeurs de MRT_g, x_g et v_g dans l'expression de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$. Si cette expression devient positive, le point est en dehors de la courbe, ou plutôt correspond à un volume plus petit que ceux de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et inversement. Pour

$$MRT_g \frac{\frac{db}{dx}}{(v_g - b)^2} - \frac{\frac{da}{dx}}{v^2}$$

nous trouvons alors

$$\frac{d^2a}{dx^2} \frac{x_g(1-x_g)}{b} \frac{1-y_g}{(1+y_g)^2} \frac{db}{dx} \frac{1}{(v_g-b)^2} - \frac{\frac{da}{dx}}{v_g{}^2},$$

et après substitution de $\frac{b}{\frac{db}{dx}} = \frac{x_g(1-x_g)}{1-2x_g}(1-y_g)$ et de $\left(\frac{v_g-b}{v_g}\right)^2 =$

$= \frac{4y_g{}^2}{(1+y_g)^2}$ on voit que le signe dépend de l'expression

$$\frac{d^2a}{dx^2}(1-2x_g) - \frac{da}{dx}4y_g{}^2.$$

Dans le premier cas limite, où $\frac{d^2a}{dx^2} = 2a_2$, $\frac{da}{dx} = 2a_2x_g$, $y_g = \frac{1}{2}$ et $x_g = \frac{1}{3}$, cette expression $= 0$. De même dans le deuxième cas limite, où $x_g = \frac{1}{2}$ et $y_g = 0$. Dans les cas limites la courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$

devoir l'attribuer, à l'instar de Lehfeld. D'un autre côté on irait trop loin si l'on voulait nier complètement l'influence de l'anomalie des composantes.

coupe donc la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ jusqu'au moment même où celle-ci disparaît. Il y a encore un cas intermédiaire où cette grandeur peut être nulle, mais la valeur de x_g, pour laquelle cela a lieu, dépend de $\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}$ ou $\frac{(a_2 - a_{12}) - (a_{12} - a_1)}{(a_{12} - a_1)(1 - x_g) + x_g(a_2 - a_{12})}$.

Si nous posons $\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_2} = 1 + \Delta$, nous avons $\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}} = \frac{\Delta}{1 - x_g + x_g(1 + \Delta)}$

$= \frac{\Delta}{1 + x_g \Delta}$. La valeur de x_g qui correspond à ce cas intermédiaire est déterminée par l'équation

$$\frac{\Delta}{1 + \Delta x_g}(1 - 2x_g) = 4\frac{(1 - 2x_g)^{4/3}}{[4x_g(1 - x_g)]^{2/3}}$$

ou

$$\frac{\Delta}{1 + \Delta x_g} = 4\left[\frac{1 - 2x_g}{16x_g^2(1 - x_g)^2}\right]^{1/3}.$$

Pour des valeurs de x_g peu différentes de $\frac{1}{2}$ on trouve approximativement:

$$\frac{1}{2} - x_g = \frac{1}{128}\left(\frac{\Delta}{1 + \frac{1}{2}\Delta}\right)^3.$$

Si l'on prenait pour Δ la valeur 4, une grande valeur dans le cas ou les molécules ont à peu près la même dimension, on aurait $\frac{1}{2} - x_g = \frac{1}{54}$. La conclusion que nous tirons de tout ceci au sujet de la situation du point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît, par rapport à la courbe $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$, est celle-ci. Dans la plupart des cas le point disparaît à l'in-

térieur de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, donc dans la région où $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ est négatif; mais cela peut avoir lieu aussi de l'autre côté de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, donc à un volume plus petit que celui de cette courbe.

Il suffit de représenter graphiquement les deux membres de l'équation $\frac{\Delta}{1 + x\Delta} = \frac{(1-2x)^{1/3}}{x^{2/3}(1-x)^{2/3}}$, pour constater que, pour des valeurs positives de Δ, donc pour une valeur positive de $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{a_{12} - a_1}$, cette équation a toujours une racine. En effet, le premier membre représente une branche d'hyperbole, qui a pour $x = 0$ l'ordonnée Δ et pour $x = 1$ l'ordonnée $\frac{\Delta}{1+\Delta}$; pour une ordonnée positive son allure est donc continue, bien que décroissante. Le deuxième membre représente une ligne dont le point correspondant à $x = 0$ est à l'infini positif, et dont celui correspondant à $x = 1$ est à l'infini au-dessous de l'axe des x. Cette ligne passe par le point $x = \frac{1}{2}$, et de part et d'autre de ce point les ordonnées sont égales et de signes contraires. Il faut donc qu'il y ait intersection, notamment pour une valeur $x < \frac{1}{2}$ si Δ est positif. Dans le cas où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît à un volume plus petit que celui de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, le premier membre doit être plus grand que le second. A mesure que Δ devient plus grand le point d'intersection est plus éloigné de $x = \frac{1}{2}$, et la série des valeurs de x, qui satisfont à la condition que le premier membre est plus grand que le second, augmente. Nous concluons de là que, même pour des molécules de dimensions très différentes, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ peut disparaître dans le domaine où $\frac{dp}{dx}$ est positif, pourvu que la valeur de Δ soit notable. Mais pour des molécules de grandeurs fort inégales $\left(x = \frac{1}{3}\right)$ on aurait $\frac{\Delta}{1 + \frac{\Delta}{3}} > 3$ ou $\frac{\Delta}{\Delta + 3} > 1$, ce qui n'est même pas encore vérifié quand $\Delta = \infty$.

Le dessin de la fig. 6, où les deux points d'intersection de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sont situés à gauche du point où $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ atteint le minimum de volume, se rapporte à ce dernier cas. Le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît doit notamment être situé sur la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$. Or, comme je l'ai déjà fait remarquer antérieurement, cette ligne passe par le point où $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ atteint le volume minimum, et son $\frac{dv}{dx}$ est toujours positif, comme on s'en convainct aisément par le calcul. Si donc la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se resserre dans la fig. 6, et qu'elle doive disparaître sur $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, le point où elle disparaît doit correspondre à un plus petit volume que le point de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Pour le cas contraire les deux points d'intersection doivent donc être dessinés à droite du point où le volume est minimum. Et maintenant le cas intermédiaire est également devenu clair.

Toutes ces remarques me paraissent nécessaires pour la raison suivante: nous allons passer bientôt à l'examen de la situation relative des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, dans des bandes situées plus à droite dans la fig. 1, afin de pouvoir examiner le degré de complication des plis aux diverses températures. Nous aurons alors à faire, au sujet de cette situation relative, des suppositions qui pourraient sembler n'être pas motivées. Il y a même bien d'autres questions à poser et à résoudre avant que tout doute au sujet de la légitimité de ces suppositions soit dissipé. On peut même se demander si la connaissance imparfaite de l'équation d'état aux petits volumes ne nous empêche pas pour le moment de décider avec certitude dans tous les cas si un phénomène de miscibilité parfaite ou imparfaite est normal ou anormal. Aussi, avant de passer aux applications, je soumettrai un dernier point à un examen plus approfondi, savoir la question si au point critique d'un mélange, considéré comme homogène, la grandeur $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est positive ou négative;

c. à d. que je désire connaître le signe de l'expression

$$\frac{8}{27}\frac{a}{b}\left\{\frac{1}{x(1-x)}+\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{4b^2}\right\}-\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{3b}$$

ou

$$\frac{1}{x(1-x)}+\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{4b^2}-\frac{9}{8}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{a}.$$

Comme $2a\frac{d^2a}{dx^2}=\left(\frac{da}{dx}\right)^2+4(a_1a_2-a_{12}{}^2)$, nous pouvons mettre la dernière expression sous la forme:

$$\frac{1}{x(1-x)}+\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{4b^2}-\frac{9}{16}\frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a^2}-\frac{9}{4}\frac{a_1\,a_2-a_{12}{}^2}{a^2}.$$

Considérons comme premier cas particulier une substance mélangée à un gaz parfait; alors $b_1=0$, $a_1=0$ et $a_{12}=0$. Par conséquent $a=a_2\,x^2$, $b=b_2\,x$. Introduisant ces valeurs dans l'expression précédente, il vient

$$\frac{1}{x(1-x)}-\frac{2}{x^2}=\frac{3x-2}{x^2(1-x)}.$$

Pour des valeurs de x plus petites que $\frac{2}{3}$, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est donc négatif au point critique; pour $x=\frac{2}{3}$, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ passe par le point critique. Mais pour $x>\frac{2}{3}$ les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ sont extérieures l'une à l'autre, ainsi que le représente la fig. 10; je l'ai déjà fait remarquer d'ailleurs plus haut. Pour tous les autres cas, où

a et b ne s'annullent pas, la valeur de l'expression est infiniment grande et positive pour $x = 0$ et $x = 1$. Si elle peut donc devenir négative, elle doit s'annuler pour deux valeurs de x. Le rapport entre $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ et $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ peut prendre des valeurs fort différents. Ainsi p. ex. dans les circonstances de plissement d'un mélange qui se comporte comme une substance simple on a $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ [1]). Au moyen de ces valeurs l'expression prend une forme qui est certainement positive puisque, même si $a_1 a_2 > a_{12}^2$, la valeur de $\frac{a_1 a_2 - a_{12}^2}{a^2}$ ne deviendra jamais plus grande que $\frac{4}{9}\frac{1}{x(1-x)}$, dont la valeur minima est $\frac{16}{9}$.

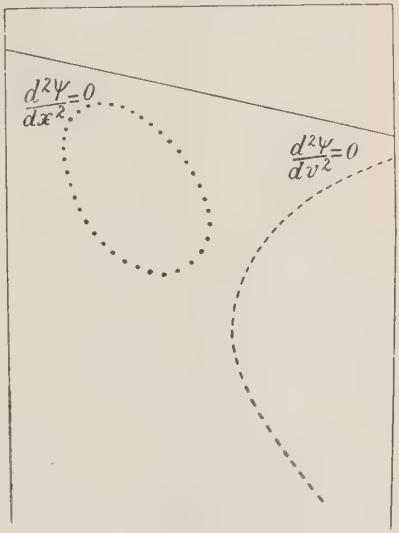


Fig. 10.

Si $\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{db}{dx}$ le signe de l'expression en discussion dépend de la valeur de $\frac{da}{dx}$ ou $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$. Si $\frac{1}{b}\frac{db}{dx} > \sqrt{\frac{16}{5}\frac{1}{x(1-x)}}\frac{1}{a}$ l'expression peut prendre une valeur négative. Donc, pour des mélanges dont les molécules ont des grandeurs fort différentes, on se trouverait, au cas où T_k est minimum, dans le cas de la fig. 11, et cette valeur minima de T_k serait irréalisable. Pour des mélanges tels que $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} > \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, on pourra négliger $\left(\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right)^2$ par rapport

---

[1]) Dans tous les calculs précédents j'ai appliqué l'équation d'état où b est supposé indépendant de b. C'est ce qui fait que nous obtenons dans cette équation le facteur $\frac{2}{3}$, qui devrait à vrai dire être remplacé par $\frac{5}{6}$, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer plus d'une fois.

à $\frac{9}{4}\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx}\right)^4$, ce qui serait même absolument exact dans le cas limite $b_1 = b_2$, et $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ sera négatif si nous posons

$$\frac{3}{4}\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx}\right) > \sqrt{\frac{1}{x(1-x)}}.$$

Comme valeur minima, pour laquelle cela a lieu, nous aurions alors

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dx} > \frac{8}{3}.$$

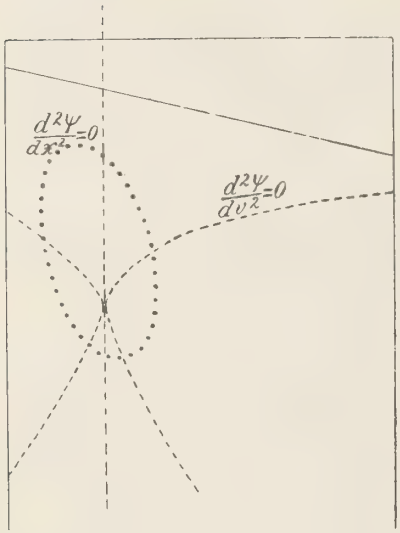


Fig. 11.

Dans tous ces cas où les circonstances critiques d'un mélange, considéré comme homogène, tombent dans la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2} < 0$, ces circonstances sont irréalisables. Elles le sont également si $\frac{d^2\psi}{dx^2} > 0$, mais alors la ligne spinodale circule à courte distance autour de ce point, et les circonstances de plissement ne s'écartent pas fort de celles qui seraient les circonstances critiques d'une substance simple. Si $\frac{d^2\psi}{dx^2} < 0$ on peut s'attendre à une différence remarquablement grande.

La ligne spinodale et les points de plissement lorsque $\frac{dT_k}{dx}$ est positif.

Revenons à l'examen de l'allure de la ligne spinodale et de la situation des points de plissement, mais maintenant dans le cas où la grandeur T_k augmente en même temps que b. Supposons que T_{k_2}

soit bien plus élevé que T_{k_1}, c. a. d. $\frac{a_2}{b_2} > \frac{a_1}{b_1}$. Deux cas peuvent se présenter. Au point critique d'un mélange quelconque la valeur de $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ peut être positive ou négative. Pour $x = 0$, et en général pour une valeur très petite de x, de sorte que $\frac{1}{x(1-x)}$ est très grand, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est certainement positif, quelque grande que soit la valeur de $\frac{d^2a}{dx^2} : a$; il en est de même pour des valeurs de x peu différentes de l'unité. Si $\frac{d^2a}{dx^2} : a$ est petit, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est positif aux points critiques de tous les mélanges. Mais, pour les grandes valeurs de $\frac{d^2a}{dx^2} : a$, il y a deux valeurs de x entre lesquelles $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif aux points critiques. Si nous dessinons dans ce cas la ligne $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ avec un sommet, soit à $x = 0$, soit à une petite valeur de x, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, qui se trouve essentiellement dans la moitié gauche de la figure v, x, s'étend alors pour une partie en dehors de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, notamment du côté des petits volumes. Si nous appliquons dans ce cas les raisonnements des pp. 48 etc., lorsque nous avions la situation inverse pour $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous concluons que la ligne spinodale ne s'écarte pas fort de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ pour de grandes valeurs de x, mais est refoulée vers des volumes plus petits pour les valeurs de x pour lesquelles $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, et revient près de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ pour de très petites valeurs de x. C'est ce que l'allure des lignes q, en rapport avec celle des lignes p, doit de nouveau indiquer.

L'allure des lignes p pour ce cas là peut-être empruntée à la moitié de droite de la fig. 1; il en résulte en même temps que la ligne $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$ existe, bien qu'à des volumes notablement plus petits que ceux de

$\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Quant à l'allure des lignes q, elle est alors donnée par la fig. 5, et parfois aussi, peut-être, par la fig. 6. Dans la fig. 12 j'ai dessiné quelques lignes p et une ligne q qui touche ces lignes p; ces points de contact sont des points de la ligne spinodale. On pourra de nouveau s'attendre ici à trois points de plissement: 1°. un point de plissement réalisable P, au dessus de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, 2°. un point de plissement caché P_2, à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et au-dessus de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et 3° le point de plissement gaz-liquide ordinaire P_3, à gauche de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ mais déplacé du côté des petits volumes. Or, on peut s'attendre à ce que la valeur de p au point de plissement mentionné en premier lieu soit plus petite qu'au dernier. En effet, comme T_k augmente rapidement, la pression décroît très-fort si nous nous déplaçons vers la droite, le long de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et ce n'est que si $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ dépassait de beaucoup $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ que nous entrerions dans la région des hautes pressions. Le point de plissement caché correspond évidemment à une pression bien plus faible que les deux autres. La valeur de x au point de plissement mentionné en premier lieu est plus grande que pour le point de plissement caché. Le point de plissement gaz-liquide présente la plus petite valeur de x. En continuant le long de la ligne spinodale, nous trouvons une allure de p telle que je l'ai dessinée antérieurement [1]). A mesure que T augmente, la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se resserre. Son sommet

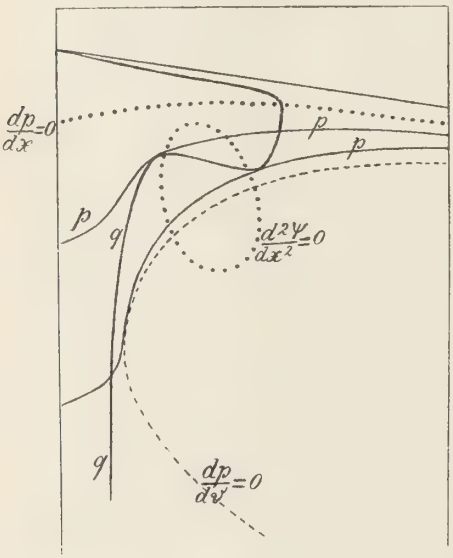


Fig. 12.

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 284, 1905.

se meut vers la droite et arrive en un point où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif dans les circonstances critiques. Mais cela signifie que le point de plissement gaz-liquide et le point de plissement caché se sont déjà confondus antérieurement. Au moment de la coïncidence on a de nouveau, comme je l'ai fait remarquer à la page 56, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$, $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ et $\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_p = \left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_q$. Après cette coïncidence nous avons de nouveau un simple pli avec un seul point de plissement. Mais le point de plissement est beaucoup plus à gauche que cela ne serait le cas si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ n'existait plus, et correspond aussi à une pression bien plus grande. Si T s'élève davantage on ne doit plus rien attendre de particulier. Car, ni le fait que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est tout à fait à l'extérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ni le fait que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît, ne donnent lieu à de nouveaux phénomènes. Tout cela se passe en effet dans la région instable. Si on représente, soit la température de plissement, soit la pression de plissement, comme fonction de x, et qu'on se borne à considérer les grandeurs réalisables, donc en excluant les grandeurs cachées, la courbe se sépare en deux portions distinctes. Celle de droite commence à la valeur de x où le point de plissement P_1 correspond à une pression suffisamment élevée, pour se présenter sur la ligne binodale du pli dont P_3 est le point de plissement, et elle s'étend jusqu'à $x = 1$. La portion de gauche part de $x = 0$ et disparaît, avant la coïncidence de P_3 et P_2, au moment où P_3 est situé sur la ligne binodale dont P_1 est le point de plissement.

Il est inutile de prouver plus amplement que les points que nous avons appelés des points de plissement cachés ne sauraient jamais être réalisés; mais que les points de plissement qu'en général nous avons qualifiés de réalisables ne s'observent pas nécessairement toujours, voilà une chose que nous pouvons bien considérer comme établie par nos considérations thermodynamiques antérieures, relatives aux propriétés de la surface ψ; mais néanmoins, elle a besoin d'être examinée de plus près, maintenant que nous déduisons les conditions de stabilité et de réalisabilité de la situation relative des lignes p et q. Seulement, cet examen ne sera possible que quand nous aurons donné la construction de

la ligne binodale, conformément à la règle dont il a été question plus haut.

Pour pouvoir nous faire une idée générale des phénomènes critiques dans le cas où, entre deux valeurs déterminées de x, le point critique tombe dans une région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, nous devons de nouveau distinguer deux cas: 1°. celui où la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ dépasse déjà en partie la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ lorsque $T = T_{k_1}$, en quel cas les deux points de plissement P_1 et P_2 sont déjà présents pour $T = T_{k_1}$, et 2°. celui où, pour $T = T_{k_1}$, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est enfermée tout entière par $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Ce deuxième cas est représenté fig. 13. S'il y a une valeur $T > T_{k_1}$ où le sommet de $\frac{dp}{dv} = 0$ pénètre dans $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, il faut qu'à une température plus basse il y ait eu contact des deux courbes, et aux températures plus élevées il y aura intersection. Aussi longtemps que les deux courbes ne se touchent pas encore, la ligne spinodale n'est pas notablement modifiée, et on ne doit pas s'attendre à trouver un autre point de plissement que le point de plissement ordinaire gaz-liquide, qui correspond à une valeur plus petite de x que le sommet de $\frac{dp}{dv} = 0$. Si les deux courbes s'entrecoupent les deux points de plissement P_1 et P_2 ont fait leur apparition, d'abord comme points de plissement hétérogènes coïncidants, plus tard comme points séparés. La valeur de x qui correspond à la coïncidence des points de

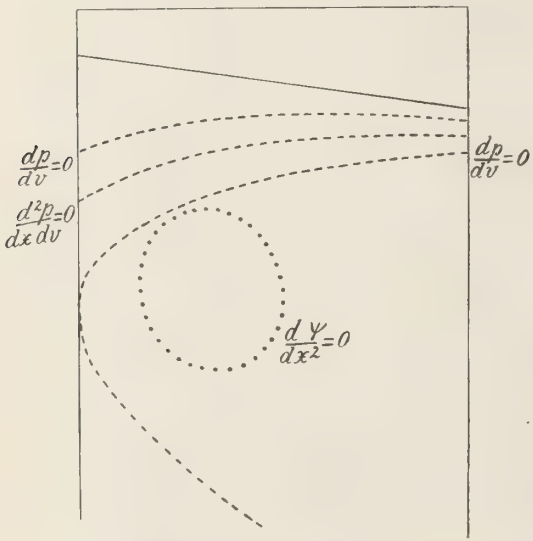


Fig. 13.

plissement hétérogènes est évidemment plus grande que la valeur de x pour le point de plissement P_3. A mesure que la température s'élève, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sort davantage de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et les points P_1 et P_2 vont en s'écartant. P_1 va vers des valeurs plus grandes de x, et P_2, le point de plissement caché, vers des valeurs plus petites. Et comme les points de plissement hétérogènes P_3 et P_2 coïncident pour une valeur de T plus grande encore, il y a une série continue de valeurs de x, depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, pour lesquelles il y a des points de plissement. Pour chaque valeur de x il n'y en a qu'un. J'ai représenté antérieurement [1]) la transformation de ce que j'ai appelé un pli principal en un pli latéral. Mais cette transformation intéresse bien plus la ligne binodale d'un tel pli complexe que la ligne spinodale. Si l'on représente T_{pl} comme fonction de x, on obtient une courbe présentant un maximum et un minimum, tous deux supérieurs à T_{k_1}. La valeur minima correspond à l'apparition du point de plissement double provenant de la coïncidence de P_1 et P_2, et la valeur minima correspond à la disparition des points P_2 et P_3, également par coïncidence. Et si l'on représente p_{pl} comme fonction de x, on obtient une courbe analogue. Comme en général $\frac{dp}{dx} = \left(\frac{dp}{dx}\right)_T + \left(\frac{dp}{dT}\right)_x \frac{dT}{dx}$, on doit avoir $\frac{dp_{pl}}{dx} = 0$ si $\frac{dT_{pl}}{dx} = 0$, parce que $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0$ en un point de plissement. Mais la valeur de p_{pl}, considérée comme fonction de T_{pl}, a une allure plus compliquée.

Comme $T\frac{dp_{pl}}{dT} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \frac{(-)}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}}$, $\frac{dp_{pl}}{dT}$ est déterminé par les propriétés de la substance au point de plissement, p. ex. par $\frac{d^2v}{dx^2}_{pT}$. Cette grandeur prend la même valeur en deux points de plissement qui coïncident, de sorte que $\frac{dp_{pl}}{dT}$ a, au point de plissement double qui résulte de la coïncidence, deux valeurs égales. Dans le cas traité en ce moment la ligne de plissement a donc deux points de rebroussement. La branche de gauche s'étend de T_k jusqu'à la température où P_3 et P_2 coïncident.

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 284, 1905.

La branche de droite commence en $(T_k)_2$, et rétrograde alors jusqu'à la température où le point de plissement double P_1 et P_2 prend naissance. La branche intermédiaire donne les points de plissement cachés. Mais ici aussi nous devons de nouveau remarquer que les branches extérieures ne sont pas entièrement réalisables, parce que la séparation en 3 phases acquiert, quand nous nous rapprochons des points de rebroussement, une plus grande stabilité que la phase de plissement homogène. Tels sont les phénomènes que M. Kuenen a observés pour des mélanges d'éthane et d'alcools ayant une plus grande valeur de b que l'éthane même. Il se peut que la variation de $\frac{db}{dx}$ seule rende déjà compte du fait, que la particularité du phénomène disparaît à mesure que, conservant l'éthane, nous choisissons un alcool dont le b est plus grand; les phénomènes font prévoir que, si nous continuons à nous élever dans la série des alcools, nous finirons par trouver une ligne de plissement normale. Comme condition pour que $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ soit négatif dans les circonstances critiques, nous avons trouvé (p. 76)

$$\frac{1}{x(1-x)} + \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{4b^2} - \frac{9}{8}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{a} < 0.$$

Or, en général on peut s'attendre à ce que cette condition soit moins bien vérifiée quand la valeur de $\frac{db}{dx}$ est grande que quand b_1 et b_2 sont presque égaux p. ex. On pourrait déjà s'attendre à trouver des phénomènes tout à fait autres dans les mélanges d'éthane et d'alcool méthylique, pour cette raison-ci que nous avons là un cas où la valeur de T_k diminue à mesure que la valeur de b augmente. Car il est presque certain que b est plus petit pour l'alcool méthylique que pour l'éthane.

Si pour $T = (T_k)_1$ la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ dépasse déjà en partie la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, cela n'introduit pas de grands changements dans le phénomène. Seulement, dans le diagramme (T, x), la valeur minima de T_{pl} descend au-dessous de $(T_k)_1$. De même, dans la courbe de plissement, le point de rebroussement de gauche devra être représenté avec une valeur de T plus petite que $(T_k)_1$.

Pour une pareille allure des phénomènes de plissement il faut donc que $T_g > (T_k)_1$, c. à d., en vertu de la valeur de T_g (p. 71), que

$$\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{b} x(1-x) \frac{(1-y_g)}{(1+y_g)^2} > \frac{8}{27} \frac{a_1}{b_1}.$$

Dans cette inégalité x, qui dépend de la valeur de $\frac{1}{b_2 - b_1}$, est compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$, et y_g entre $\frac{1}{2}$ et 0. Mettons:

$$\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{a_1} x(1-x) \frac{(1-y_g)}{(1+y_g)^2} > \frac{4}{27} \left\{ 1 + \frac{x}{\frac{b_1}{b_2 - b_1}} \right\}.$$

En faisant croître x régulièrement depuis $\frac{1}{3}$ jusqu'à $\frac{1}{2}$, et empruntant au tableau de la page 67 les valeurs correspondantes de y_g et $\frac{b_1}{b_2 - b_1}$, nous pouvons calculer la valeur que $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{a_1}$ doit au moins avoir pour que cette inégalité soit satisfaite. Si nous posons $x = \frac{1}{3}$, à quoi correspond $\frac{b_1}{b_2 - b_1} = 0$, nous voyons qu'il n'y a moyen que de poser $a_1 = 0$. Si x augmente, ce qui signifie que le rapport de grandeur des molécules tend vers l'unité, la valeur de $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{a_1}$ doit nécessairement s'abaisser, pour que l'inégalité puisse être vérifiée. Pour le cas limite $x = \frac{1}{2}$, $b_1 = b_2$ et $y_g = 0$, et il faut que $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{a_1} > \frac{16}{27}$ pour que l'on puisse poser $T_g > (T_k)_1$.

Mais si $b_1 < b_2$ il faut que cette valeur soit plus grande et d'autant plus grande que la différence entre b_2 et b_1 est plus grande. Si l'inégalité n'est pas satisfaite, de sorte que $T_g < (T_k)_1$, nous avons une ligne de plissement d'allure tout à fait normale. Tel est e. a. le cas lorsque, le rapport entre b_1 et b_2 n'étant pas considérable, le rapport des températures critiques n'est pas très grand non plus. Mais il faudrait savoir d'abord comment a_{12} dépend de a_1 et a_2, avant que l'on puisse dire

quelles doivent être les valeurs des rapports $\frac{a_1}{b_1}$ et $\frac{a_2}{b_2}$, le rapport de b_1 à b_2 étant donné, pour se trouver dans le cas, ou bien de la ligne de plissement compliquée, ou bien de la ligne de plissement à allure simple. Du reste, je le répète, on devrait examiner jusqu'à quel point les valeurs numériques qui figurent dans les équations données devraient être remplacées par d'autres, à cause de l'exactitude approchée seulement de l'équation d'état.

On voit par tout ceci combien les propriétés de la fonction $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ ont de l'influence sur la forme du pli, donc aussi sur le degré de miscibilité des substances sous forme liquide; on voit aussi que l'influence des propriétés de cette fonction peut être mise sur la même ligne que celle de la fonction $\frac{d^2\psi}{dx^2}$. C'est ce que nous allons montrer encore plus clairement en examinant aussi le cas où il y a une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ coupant la courbe $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$.

Prenons sur la fig. 1 une bande contenant la courbe $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$, et supposons qu'elle ait la position représentée dans la fig. 6. Alors, dans la portion de droite de la bande, la branche liquide de la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ correspond à des volumes plus grands que celle de la courbe $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$. Du côté gauche il pourrait y avoir intersection des deux courbes. Si maintenant la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ existe aussi, ce qui se présente si la température est suffisamment basse, et si cette courbe coupe les deux autres $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, les lignes q ont l'allure dessinée fig. 6, et il se formera de nouveau un pli complexe, dont nous avons à examiner la forme et les propriétés. Nous avons prouvé aux pages 73 et 74 la possibilité d'une pareille intersection.

Nous avons vu jusqu'ici qu'une ligne q pouvait présenter 2 ou 4 points de contact avec des lignes p; dans le cas actuel, ce nombre de points de contact pourra s'élever à 6. J'ai dessiné dans la fig. 14: 1°. les lignes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$, 2°. la ligne p bouclée, 3°. une ligne q à laquelle on

peut mener en 4 points des tangentes horizontales et en 1 point une tangente verticale, et 4°. des portions de 6 lignes p qui touchent la même ligne q. En 1 la pression est beaucoup plus élevée qu'en 2; elle s'élève ensuite jusqu'en 3 pour s'abaisser jusqu'en 4, où elle atteint la plus

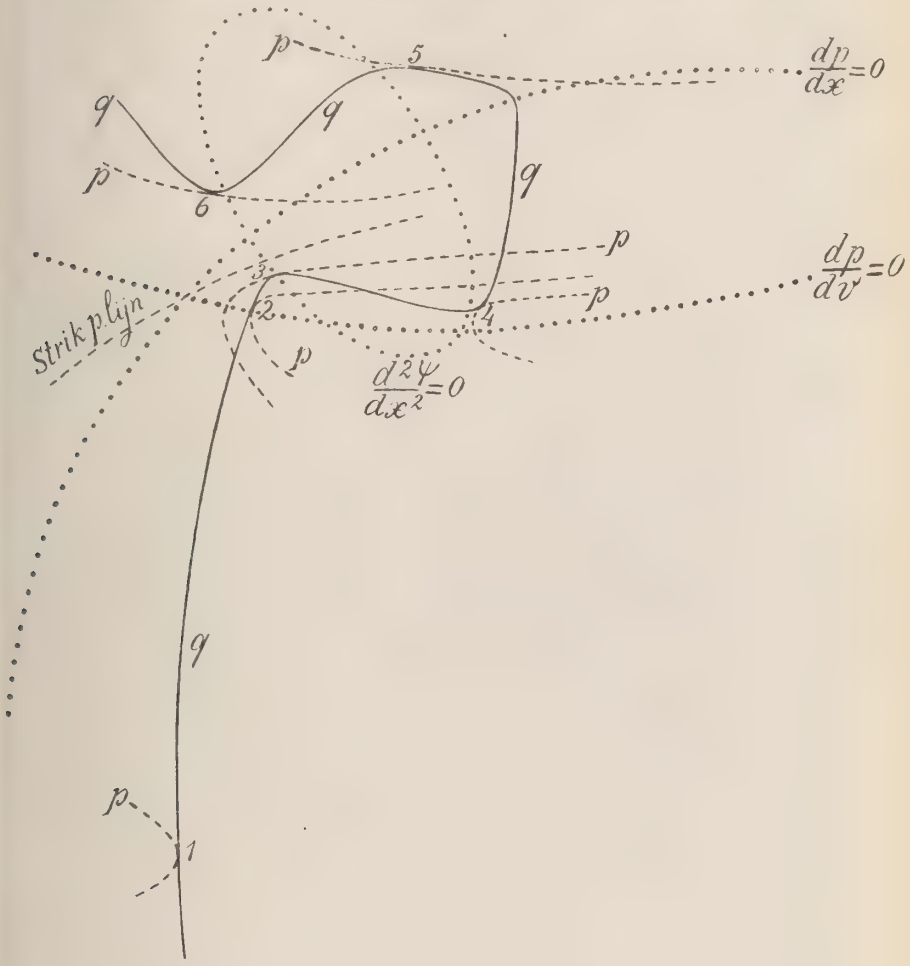


Fig. 14.

faible valeur. Au point 5 la pression est la plus forte, et en 6 la pression a été représentée plus basse qu'en 5, mais elle peut être plus élevée qu'en 1. Pour trouver la direction des lignes p aux points de contact on doit consulter la fig. 1. Les 6 points de contact sont de nouveau des

points de la ligne spinodale. Il y a donc encore une fois à droite une portion de la ligne spinodale qui est très voisine de la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, et de même il y a à gauche une portion qui ne s'en écarte pas beaucoup. Mais entre ces deux portions la ligne spinodale doit être fortement refoulée vers les petits volumes, pour éviter la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$.

Aux points où la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la ligne spinodale est tangente à cette courbe, puisqu'en tous les points de la ligne spinodale on a $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dv^2}}$, de sorte que cette ligne doit rester dans la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est positif, sauf si $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$. Il est même permis de douter si l'on a alors $r > b$ pour tous les points de la ligne spinodale.

En effet, $r < b$ signifie que les portions de gauche et de droite de la branche liquide de la ligne spinodale restent séparées; et au point de vue de la miscibilté des composantes cela voudrait dire que, aux températures où cela est le cas, une pression même infiniment grande serait insuffisante pour produire le mélange. C'est une question que j'ai déjà posée dans ma Théorie moléculaire, et j'ai montré que si b est une fonction linéaire de x on peut se figurer des cas où la ligne spinodale couperait en deux points la ligne $r = b$, tandis que s'il y a un $\frac{d^2b}{dx^2}$ positif, comme on peut s'y attendre, il n'y aura jamais intersection. Toutefois, si nous reconnaissons que pour ces très petits volumes notre connaissance de l'équation d'état est insuffisante, nous comprenons qu'il vaut mieux ne pas se prononcer sur cette question.

Si la ligne spinodale est fermée au dessus, il y aura là un point de plissement réalisable, tandis qu'il doit y avoir un point de plissement caché dans le voisinage des points 2 et 3. Si la température s'élève, la ligne spinodale pourra, avant de disparaître, se resserrer jusqu'au-dessus de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, puisque $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ coupe aussi la ligne $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$. Et si la spinodale s'est élevée suffisamment au dessus de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, elle pré-

sentera un point de séparation [1]), où se forment deux nouveaux points de plissement (homogènes). En ce point de séparation on a donc $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Cela nous donne quelque indication au sujet de l'endroit où ce point doit être situé. Nous avons montré plus haut (p. 47) que la ligne q doit avoir un point d'inflexion au-dessous de $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$, puisque nous avons conclu à l'existence d'une série de points d'inflexion, passant par le point où la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ atteint un maximum de volume. Et plus haut aussi (p. 25) nous avons conclu à l'existence d'une série de points d'inflexion des lignes p, partant du point où $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$ s'entrecoupent, et passant par le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ atteint son minimum de volume. Nous concluons de là que le point de plissement double ne peut se présenter que si le point d'intersection des lignes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est situé assez loin à gauche du point où le volume est minimum, donc non loin à droite de l'asymptote de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$. Je ferai remarquer en passant que les observations de M. van der Lee [1]), relatives à des mélanges d'eau et de phénol, donnent un exemple du cas en question, et que les propriétés de la ligne binodale vapeur-liquide pour ce mélange prouvaient, par l'existence d'un maximum de pression, que l'asymptote de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$ est située dans le diagramme v, x, ou non loin à gauche de ce diagramme. Par l'apparition de ce point de plissement double il y a donc 4 points de plissement. Deux sont des points de plissement du pli qui se détache, et sont tous deux réalisables, d'après notre terminologie; et on peut aussi les réaliser lorsque le détachement s'est opéré. Ce sont alors les points de plissement de ce qu'on doit à proprement parler appeler un pli *longitudinal*. Les deux autres points de plissement, savoir le point

[1]) Ce point de séparation, je l'avais déjà en vue dans ma Théorie moléculaire (Cont. II, pp. 42 et 43), là où je donne la température à laquelle le pli qui s'est détaché (pli longitudinal) quitte le diagramme v, x, supposant qu'il ne soit pas réduit auparavant à un seul point.

de plissement caché que nous avons placé ci-dessus dans le voisinage des points 2 et 3, et le plus bas des deux points de plissement nouvellement formés constituent une paire de points de plissement hétérogènes, qui ne se présentent pas sur la ligne binodale du pli vapeur-liquide, et disparaissent bientôt après avoir coïncidé. A partir de ce moment les lignes binodales des deux plis sont entièrement séparées et se comportent d'une façon tout à fait indépendante. Le pli vapeur-liquide est alors simple et absolument normal. Mais le pli longitudinal aussi peut être considéré comme normal.

(*A suivre*).

SUR LA QUESTION DE LA LONGUEUR D'ONDE DES RAYONS RŒNTGEN

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr.

On sait que MM. HAGA et WIND [1]) ont déterminé la longueur d'onde des rayons Rœntgen par des expériences de diffraction. M. SOMMERFELD [2]) a déduit de l'image de diffraction une longueur d'onde d'en moyenne $1{,}3 . 10^{-8}$ cm. M. WIEN [3]), d'autre part, croit pouvoir déduire la longueur d'onde des rayons Rœntgen de ses observations comparatives sur l'énergie des rayons cathodiques et celle des rayons Rœntgen et des rayons secondaires. Il trouve $2{,}3 . 10^{-10}$ cm. Comme dans les expériences de M. HAGA les longueurs d'onde des rayons Rœntgen très durs étaient à celles des rayons très mous dans le rapport de 1 à 2, il n'est pas probable que M. WIEN ait opéré sur des rayons Rœntgen dont la longueur d'onde n'était que 0,02 de celle dans les expériences de M. HAGA.

M. WIEN fait lui-même observer que sa conclusion n'est valable que si la quantité de chaleur qu'il a mesurée provient réellement de l'énergie des rayons Rœntgen, et ne résulte pas par exemple de l'énergie atomique des substances absorbantes, qui est peut-être en partie transformée en chaleur sous l'action des rayons Rœntgen.

A ce propos je voudrais remarquer qu'il y a encore une autre condition qui doit être satisfaite pour qu'il soit possible de tirer de l'énergie des conclusions relatives à la longueur d'onde. M. WIEN a notamment admis que les particules cathodiques perdent leur grande vitesse à la

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 485, 1903.

[2]) A. SOMMERFELD, *Zeitschr. f. Math. u. Phys.*, 46, 93, 1902; *Physik. Zeitschr.*, 2, 59, 1902.

[3]) W. WIEN, *Ann. d. Phys.*, 18, 991, 1905.

cathode par un simple retard rectiligne. Si tel n'est pas le cas, la méthode de M. WIEN pour déterminer les longueurs d'onde est en défaut.

Figurons-nous p. ex. qu'un électron arrive au repos après n vibrations autour d'une position d'équilibre à l'anticathode. Son mouvement serait alors accéléré ou retardé $4n$ fois, subissant ainsi chaque fois un changement de vitesse v (la vitesse avec laquelle l'électron frappe l'anticathode). Dans ces circonstances l'énergie émise à chaque accélération ne serait que $1/4n$ de l'énergie totale rayonnée par l'électron. Et comme l'énergie émise par un électron dont la vitesse passe de 0 à v est inversement proportionnelle au temps nécessaire à cette accélération, pour un arrêt périodique la longueur d'onde serait $4n$ fois plus grande que pour un arrêt apériodique, dans lequel la quantité d'énergie émise serait la même.

Il est évident qu'une vibration régulière de l'électron à l'anticathode est peu probable. Il est plus probable que la particule cathodique, en pénétrant dans l'amas d'électrons positifs et négatifs qui constituent l'anticathode, change plusieurs fois de direction, et que dans ce mouvement en zigzag la grande vitesse de la particule cathodique s'abaisse graduellement jusqu'à la vitesse du mouvement thermique. Et plutôt que de conclure avec M. WIEN à une valeur probable de longueur d'onde qui ne serait que 0,02 de celle obtenue par M. HAGA, je suis d'avis qu'en combinant les résultats des observations de M. HAGA et de M. WIEN, on arrive à ce résultat, que les électrons cathodiques ne sont pas simplement retardés en ligne droite à l'anticathode, mais subissent les actions d'un grand nombre de particules avant de perdre leur grande vitesse. Il n'est évidemment pas possible d'indiquer exactement le nombre de ces particules. La première fois qu'un électron cathodique subit l'attraction d'un électron de l'anticathode, il perdrait environ 0,02 de l'énergie qu'il émet en totalité.

Un pareil mouvement est déjà probable a priori. L'arrêt par un choc est exclu, car alors la longueur d'onde serait égale au diamètre de l'électron. Or cela n'est certainement pas le cas. Mais un arrêt par une force répulsive n'est pas non plus admissible, car d'où proviendrait cette force? Ce serait probablement une répulsion électrique, qui devrait alors être égale à la force accélérante à la cathode. Mais il ne pourrait en être ainsi que si la cathode et l'anticathode étaient au même potentiel, faible, tandis que l'espace entre les deux serait à un potentiel beau-

coup plus élevé. Or, certainement, cela n'est pas non plus le cas.

Cette question de l'arrêt des électrons à l'anticathode est intimement liée à la question de la polarisation des rayons Rœntgen. Si l'arrêt était rectiligne, les rayons Rœntgen devraient être polarisés. Si au contraire nous admettons que les particules cathodiques n'émettent que 0,02 de l'énergie de leur rayonnement total la première fois qu'elles subissent l'attraction d'une particule de l'anticathode, et qu'après cette première action toutes les directions sont également possibles, 2 % seulement des rayons Rœntgen seraient polarisés.

Or, cette dernière hypothèse me paraît s'accorder mieux avec l'expérience que la première. Il est vrai que M. Barkla [1]) avait cru pouvoir conclure de ses expériences que les rayons Rœntgen sont polarisés dans une notable proportion, mais dans tous les cas il ne trouva pas une polarisation totale, et d'ailleurs il est probable que la polarisation qu'il découvrit n'était qu'apparente, et résultait d'une asymétrie dans son dispositif expérimental [2]). M. Haga ne put constater aucune polarisation des rayons Rœntgen primaires. Malheureusement ses expériences ne permettent pas encore de constater une polarisation de quelques pourcents. Ainsi donc il n'est pas encore possible, pour le moment, de faire une comparaison précise des résultats de la détermination des longueurs d'onde, de l'énergie et de la polarisation des rayons Rœntgen.

---

[1]) Ch. G. Barkla, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 204, 467, 1905.

[2]) Ces *Archives*, (2), 12, 486, 1907.

UNE HYPOTHÈSE CONCERNANT L'ORIGINE DES RAYONS RŒNTGEN

PAR

C. H. WIND.

M. W. Wien [1]) a mesuré l'énergie des rayons Rœntgen, transformée en chaleur dans un bolomètre ou une pile thermoélectrique, et l'a comparée avec celle des rayons cathodiques, transformée également en chaleur à l'anticathode, sauf la petite fraction émise sous forme de rayons Rœntgen. Pour le rapport des quantités totales d'énergie des deux espèces de rayons il trouva:

$$\frac{E_r}{E_c} = 2{,}18 \,.\, 10^{-3}\ ^{2)}.$$

En admettant que les rayons Rœntgen sont le rayonnement d'énergie provenant de l'arrêt du mouvement des électrons des rayons cathodiques, et que cet arrêt peut-être considéré comme un mouvement uniformément retardé, il a calculé, au moyen de la théorie de M. Abraham, la durée de ce mouvement, ou bien l'épaisseur des ondes de Rœntgen. Pour cette dernière grandeur il a trouvé la valeur

$$\lambda = 1{,}15 \,.\, 10^{-10} \text{ cm.}$$

Des résultats du même ordre de grandeur ont été obtenus plus tard par M. Edna Carter [3]), dans des recherches qui ont été faites également au laboratoire dirigé par M. Wien.

---

[1]) W. Wien, Wüllners Festschrift, Leipzig, 1905; *Ann. d. Ph.*, 18, 991, 1905.

[2]) l. c. p. 996. Le nombre a été doublé, conformément à la remarque de la page 1000.

[3]) E. Carter, *Ann. d. Ph.*, 21, 955, 1906.

Ces résultats ne s'accordent pas bien avec les valeurs que M. HAGA et moi nous avons déduites de nos expériences de diffraction, pour la „longueur d'onde" des rayons Rœntgen, savoir

$$\lambda = 270 \text{ à } 12.10^{-10} \text{ cm.}$$ [1])

et

$$\lambda = 160,\ 120,\ 50.10^{-10} \text{ cm.}$$ [2])

Si l'on doit réellement considérer les rayons Rœntgen comme des impulsions simples dans l'éther, qui se succèdent irrégulièrement, comme M. WIEN l'admet conformément aux idées généralement reçues aujourd'hui, il suit de ces mêmes expériences de diffraction que „l'épaisseur" des ondes de Rœntgen a des valeurs à peu près $\frac{3,7}{1\frac{1}{2}}$ ou $2\frac{1}{2}$ fois plus petites [3]) que celles données pour λ, donc:

$$\beta_1 = 110 \quad \text{à} \quad 5.10^{-10} \text{ cm.},$$
$$\beta_2 = 64,\ 48,\ 20.10^{-10} \text{ cm.}$$

Les expériences de M. WIEN auraient conduit à des résultats mieux compatibles avec les résultats de nos expériences de diffraction, si elles avaient fourni des valeurs 20 à 100 fois plus petites pour l'énergie des rayons Rœntgen. Or cette différence est trop grande pour pouvoir être due à des erreurs d'observation. On doit plutôt songer à des inexactitudes de principe dans la méthode d'observation, ou dans les idées relatives au mécanisme des phénomènes et servant de base au calcul.

Pour ce qui regarde la méthode d'observation, M. WIEN lui-même [4]) a remarqué la possibilité que le développement de chaleur, indiqué par le bolomètre ou la pile thermoélectrique, ne dût pas être considéré comme résultant entièrement d'une transformation de l'énergie des rayons Rœntgen; il se peut qu'il doive être regardé en partie, — et peut-être même pour une grande partie —, comme résultant d'une transformation d'énergie atomique interne, mise en liberté par une action des rayons Rœntgen que l'on pourrait convenablement qualifier de catalytique.

---

[1]) H. HAGA et C. H. WIND, ces *Archives*, (2), 8, 453, 1903.

[2]) Ibid., p. 492.

[3]) C. H. WIND, *Physik. Zeitschr.*, 2, p. 96 note 2, 1901.

[4]) W. WIEN, *Drudes Ann. d. Ph.*, 18, 1005, 1905; voir aussi E. CARTER, *Ann. d. Ph.*, 21, p. 957, 1906.

Pour ce qui regarde le mécanisme de la production des rayons Rœntgen, M. J. D. VAN DER WAALS JR. [1]) a émis l'idée que les électrons pourraient bien ne pas venir au repos par un simple retard rectiligne. Il se pourrait au contraire que, subissant une action de la part des particules de l'anticathode, avant de s'arrêter ils se meuvent pendant quelque temps en zigzag parmi ces particules, en émettant une onde de Rœntgen à chaque changement brusque de vitesse. De cette façon un électron contribuerait à l'énergie du rayonnement dans une part bien plus large que d'après la représentation de M. WIEN, et les résultats de ses mesures d'énergie s'accorderaient mieux avec celles des expériences de diffraction.

Il me semble qu'à côté de cette hypothèse il y en a une autre qui mérite d'être prise en considération, et qui est plus conforme aux propriétés connues des rayons cathodiques. C'est celle-ci: *que ce ne sont pas les éléments des rayons cathodiques tout seuls, mais en même temps, et en combinaison avec eux, les atomes de l'anticathode qui sont les principaux centres d'émission des rayons Rœntgen.*

On pourrait se représenter, non que les électrons animés de leur grande vitesse sont réfléchis en quelque sorte par les atomes, mais que la plupart d'entr'eux traversent les atomes, sans être notablement gênés dans leur mouvement. Cette idée n'est pas du tout nouvelle. On la trouve développée dans un travail de M. LENARD [2]), qui la considère comme donnant la meilleure explication des lois d'absorption des rayons cathodiques. Il arrivera quelques fois qu'un électron, entré dans un atome, sera arrêté dans un centre d'action électromagnétique particulièrement forte, ou changera notablement de direction dans son mouvement [3]), mais dans de beaucoup le plus grand nombre de cas, vu la faible densité qu'il faut probablement admettre à l'intérieur d'un atome [4]), l'électron traversera le système de part en part, sans éprouver une résistance bien grande.

De cette façon les électrons traverseront pour la plupart des milliers

[1]) J. D. V. D. WAALS JR., ces *Archives*, (2), 13, 91, 1908.

[2]) P. LENARD, *Drudes Ann. d. Ph.*, 12, p. 734, 1903.

[3]) Suivant M. LENARD l'émission d'électrons ayant appartenu primitivement à l'atome peut expliquer la diffusion des rayons cathodiques.

[4]) M. LENARD a calculé (*Drudes Ann. d. Phys.*, 12, 739, 1903) que la 10^{-9}-ième partie seulement du volume total d'un atome est occupée par les „dynamides", qui constituent l'atome d'après sa manière de voir.

et des dizaines de milliers d'atomes avant d'être réellement arrêtés dans leur mouvement, et ainsi s'explique le fait que p. ex. les rayons cathodiques peuvent traverser en quatité notable une couche d'aluminium épaisse de 10 μ [1]), ou bien une couche d'air de quelques cm. d'épaisseur [2]), à la pression ordinaire.

Si nous admettons que les valeurs fournies par les expériences de diffraction pour l'ordre de grandeur de l'épaisseur des ondes de Rœntgen sont exactes, on doit conclure des expériences de M. WIEN, — abstraction faite de la possibilité d'une action „catalytique" des rayons Rœntgen —, que le rayonnement des électrons cathodiques eux-mêmes, dans leur mouvement retardé, ne peut fournir que $\frac{1}{20}$ ou $\frac{1}{100}$ à peu près de l'énergie totale du rayonnement de Rœntgen. Et si les idées de M. LENARD sont admissibles, cette énergie doit avoir, pour de beaucoup la plus grande partie, une autre origine. Or, quelle peut être cette origine est assez évident. Les atomes sont nécessairement troublés par le passage des électrons. Comme ils sont probablement composés eux-mêmes d'électrons négatifs et des particules positives, le processus du percement sera accompagné d'une modification temporaire de la structure de leurs champs électro-magnétiques. Il en résultera nécessairement l'émission d'une onde de perturbation dans l'éther environnant. Au sujet de la nature et de l'allure de ces ondes de perturbation, qui certainement ne seront pas les mêmes à tous les points de vue à chaque perforation, nous ne pouvons pas dire grand' chose, sans faire des hypothèses plus spéciales au sujet de la structure de l'atome; mais on peut présumer que les ondes séparées se ressembleront à un certain degré par un caractère important, leur *durée*.

---

[1]) LENARD, *Wied. Ann.*, 51, 233, 1894.

[2]) Id. Ibid., p. 252.

[3]) M. LENARD s'exprime comme suit:

„Ueber Kathodenstrahlen". — (Nobel-vorlesung, p. 37, Leipzig 1906) „Das durchquerende Strahlenquant" — l'électron — „wird vermöge der abstossenden Kräfte, welche es auf die anderen, dem Atom eigenen, negativen Quanten ausübt, eine gewaltige Störung innerhalb des Atoms hervorbringen können"; et il poursuit ainsi: „und als Folge dieser Störung kann ein dem Atom gehöriges Quant aus ihm hinausgeschleudert werden (sekundäre Kathodenstrahlung)"; mais il ne parle pas d'un rayonnement émis par l'atome.

Si a est le diamètre d'un atome et v la vitesse de l'électron, cette durée est sensiblement égale à $\frac{a}{v}$; il résulte de là que l'épaisseur des ondes de perturbation émises dans l'éther sera de l'ordre de grandeur $c\frac{a}{v}$, c étant la vitesse de la lumière dans l'éther.

Or, si nous posons $a = 10^{-8}$ et $v = 10^{10}$, il vient 3.10^{-8}, un nombre qui est encore de l'ordre de grandeur des valeurs de β déduites des expériences de diffraction (p. 95), bien qu'il soit peut-être un peu fort.

Comme dans l'ordre d'idées que je viens d'esquisser un seul électron peut troubler quelques milliers ou dizaines de milliers d'atomes, chaque atome ne doit émettre en moyenne, au passage d'un électron, que $\frac{1}{100}$ à peu près de la quantité d'énergie que l'électron même émettrait par son arrêt complet, pour permettre d'expliquer l'intensité relativement grande de l'énergie des rayons Rœntgen, trouvée par M. Wien dans ses expériences. Or, il ne paraît pas impossible que de pareils rapports existent.

Si la représentation que je viens de donner de l'origine des rayons Rœntgen était admise, la „longueur d'onde" de ces rayons, une grandeur susceptible d'une détermination directe, acquerrait par là une nouvelle signification importante, par son étroite relation avec le diamètre des atomes. Y a-t-il réellement une proportionnalité approchée entre ces deux longueurs? C'est ce que l'on pourrait peut-être soumettre à l'épreuve, p. ex. par des experiences de diffraction au moyen d'anticathodes de diverses substances. Et en général on peut s'attendre à ce que de pareilles expériences contribuent dans une certaine mesure à la résolution de la question encore si obscure de la structure des atomes et peut-être aussi des molécules et agrégats moléculaires. Il serait très intéressant de prendre comme anticathode des cristaux. En effet, il paraît possible que le groupement régulier des particules, qu'on peut admettre dans ceux-ci, se traduise par une délimitation assez nette des longueurs d'onde, aussi bien que par une polarisation des rayons Rœntgen.

Au sujet de la polarisation de ces rayons en général, on pourrait peut-être arriver à des suppositions précises en se basant sur mon hypothèse, complétée par des suppositions plus spéciales concernant la structure des atomes.

La relation qui, d'après ces idées, existerait entre la longueur d'onde des rayons Rœntgen et la vitesse des rayons cathodiques est, elle aussi, susceptible d'une vérification expérimentale.

Enfin, il y a encore deux questions, se rattachant aux mêmes idées, qui pourraient trouver leur réponse par un examen expérimental.

1°. Les molécules d'air situées en dehors de la fenêtre d'aluminium que M. Lenard a apportée au tube de Crookes émettent-elles des rayons Rœntgen en quantité notable?

2°. Les rayons γ d'un composé de radium ne seraient-ils pas émis, outre par le composé lui-même, pour une partie notable par l'air voisin, sous l'influence des électrons des rayons β qui sont lancés à travers les particules de cet air?

EXAMEN DE QUELQUES SPECTRES INFRA-ROUGES

PAR

W. J. H. MOLL. [1])

I. Introduction.

Presque tout ce que nous savons du spectre se rapporte aux parties visible et ultra-violette. Et pourtant, la partie infra-rouge ne le cède en rien à celles-là au point de vue de la diversité des ondes qui y appartiennent; de plus, la région infra-rouge contient précisément les périodes de vibration qui, à la température ordinaire, régissent l'équilibre de rayonnement et tout ce qui en dépend.

La raison de cette disproportion entre nos connaissances et l'importance des différentes régions du spectre doit être cherchée principalement dans la nature des moyens d'investigation dont nous disposons. La photographie, aussi bien que l'observation visuelle directe, nous permettent de distinguer nettement les diverses espèces de rayons dans le spectre: or, ces méthodes ne sont applicables que dans une très faible mesure aux radiations infra-rouges.

Aussi longtemps que l'on n'aura pas trouvé un moyen tout aussi sensible pour distinguer les rayons infra-rouges, nos connaissances relatives à cette région du spectre laisseront nécessairement à désirer. Il ne manque pas de questions nettement posées, mais la première condition pour faire des progrès est le choix d'une bonne méthode d'observation.

L'existence d'un rayonnement extérieur au spectre visible fut observée pour la première fois à l'aide du *thermomètre* par W. Herschel [2]), qui

---

[1]) Traduction un peu abrégée de sa thèse de doctorat, Utrecht, 1907.

[2]) F. W. Herschel, *Phil. Trans.*, 1800, II, 284.

constata une élévation de température en dehors du rouge. Dans les premiers temps l'examen de cette partie du spectre eut lieu exclusivement au moyen du même instrument, et bien que par son insensibilité, ses grandes dimensions et la lenteur de ses indications il convînt fort mal à ce genre de recherches, FIZEAU et FOUCAULT [1]) s'en servirent pour prouver l'interférence des rayons infra-rouges.

Dès que la *photographie* fut découverte, ce nouveau moyen d'investigation fut appliqué à ce genre de recherches. DRAPER [2]) photographia le premier le spectre infra-rouge du soleil, et y découvrit trois bandes d'absorption, dont on reconnut plus tard qu'elles devaient être attribuées à l'absorption de l'atmosphère terrestre. C'est surtout ABNEY qui perfectionna la méthode, en rendant des plaques sensibles à des rayons dont la longueur d'onde allait jusqu'à 1 μ; il obtint un spectre solaire présentant nettement des raies de FRAUNHOFER jusqu'à cette longueur d'onde [3]). C'est par cette méthode qu'il étudia l'émission infra-rouge de divers métaux [4]), mais il ne trouva que quelques raies. Dans ces derniers temps, M. LEHMANN [5]) obtint de très belles photographies de spectres d'émission.

Une tout autre méthode d'examen a été employée par E. BECQUEREL [6]). Ce savant projetait le spectre à examiner sur un écran, couvert d'une substance phosphorescente, et laissait tomber sur le même écran la lumière violette et ultra-violette d'un autre spectre. La *phosphorescence*, produite par cette lumière, était éteinte aux endroits où le rayonnement infra-rouge était le plus intense; de sorte qu'il obtenait, dans la faible lueur de phosphorescence, l'image négative du spectre infra-rouge. Cette méthode fut perfectionnée, d'abord par H. BECQUEREL, qui l'appliqua en grand et obtint d'éminents résultats [7]), puis par DRAPER [8]), qui parvint à fixer les spectres ainsi obtenus par la photographie, en mettant l'écran directement en contact avec une plaque

[1]) H. L. FIZEAU et L. FOUCAULT, *Comptes rendus*, 25, 447, 1847.

[2]) J. W. DRAPER, *Phil. Mag.*, 24, 456, 1842.

[3]) W. DE W. ABNEY, *Phil. Trans.*, 1880, 653.

[4]) W. DE W. ABNEY, *Proc. Roy. Soc.*, 32, 443, 1881.

[5]) H. LEHMANN, *Drude's Ann.*, 5, 633, 1901.

[6]) E. BECQUEREL, *Comptes rendus*, 69, 999, 1869; 77, 302, 1873; 83, 249, 1876.

[7]) H. BECQUEREL, *Comptes rendus*, 96, 121 et 1215, 1883; 97, 71, 1883; 99, 374, 1884.

[8]) J. W. DRAPER, *Phil. Mag.*, 11, 160, 1881.

sensible. C'est de cette façon que M. LOMMEL [1]) photographia avec succès le spectre d'absorption du soleil et que M. LEHMANN [2]) étudia l'émission des alcalis.

Le grand avantage des méthodes photographique et phosphorographique, c'est qu'elles permettent de découvrir les fines raies d'absorption; et par la photographie même les raies d'émission très fines se dessinent si la durée d'exposition est suffisamment grande.

Malheureusement, ni l'une ni l'autre méthode ne permettent pour le moment d'aller bien loin dans l'infra-rouge (jusqu'à 1,5 μ au maximum), et pour le reste nous sommes forcés de recourir à des moyens qui permettent bien moins de distinguer les détails dans le spectre. Ces autres méthodes sont toutes basées sur l'action calorifique du spectre infra-rouge et ne sont donc que des variantes, bien que perfectionnées, du premier moyen, le thermomètre.

La *pile thermo-électrique*, construite en 1830 par NOBILI et MELLONI [3]), au moyen de barreaux de bismuth et d'antimoine, était un instrument environ 10 fois plus sensible que le meilleur thermomètre. Pour des recherches spectrales les soudures des différents éléments pouvaient être placés sur une seule rangée, de manière à former une ligne plus ou moins large, qui était frappée par un groupe assez restreint de rayons. D'ailleurs, MELLONI [4]) réalisa un dispositif simple permettant de faire diverses expériences; aussi le „banc de MELLONI", qui réunit tous les instruments et accessoires a-t-il servi à bon nombre d'observateurs, presque sans modification, pendant plusieurs années.

Cependant, sous sa forme primitive, la pile thermo-électrique de MELLONI présente beaucoup d'inconvénients. La grande capacité calorifique de la masse métallique de la pile fait que la température des soudures illuminées ne s'élève que très lentement. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que l'équilibre de température s'est établi et que le courant thermo-électrique est suffisamment constant pour permettre la lecture du galvanomètre. D'ailleurs, même si le rayonnement est intercepté, les deux faces de la pile présentent d'ordinaire des différences de température très irrégulières. Ces inconvénients se firent sentir d'autant plus fortement que les galvanomètres devinrent plus sensibles,

[1]) E. LOMMEL, *Wied Ann.*, 40, 681, 1890.
[2]) H. LEHMANN, *Phys. Zeitschr.*, 5, 823, 1905.
[3]) L. NOBILI et M. MELLONI, *Ann. Chim. et Phys.*, (2), 48, 187, 1831.
[4]) M. MELLONI, *Pogg. Ann.*, 35, 112, 1835.

et il n'y a donc rien d'étonnant à ce que le pile thermo-électrique fut abandonnée par la plupart des physiciens après 1880, lorsqu'on eut trouvé des moyens meilleurs.

Pourtant M. RUBENS [1]) réussit à donner à la pile thermo-électrique une forme sous laquelle elle ne présentait pas ces défauts, et était même beaucoup plus sensible. En construisant sa pile, M. RUBENS partit de l'idée [2]) qu'il y avait tout avantage à donner aux soudures illuminées une faible capacité calorifique, et qu'il était nécessaire de rendre la masse aussi petite que possible. Comme métaux il choisit le fer et le constantan, dont il souda ensemble des fils de 0,1 mm. d'épaisseur, et, pour augmenter la surface exposée au rayonnement, afin d'obtenir une plus forte élévation de température, il munit les soudures de petites plaques d'argent de 1 mm. de diamètre. Les autres soudures furent placées non pas derrière, mais à côté des soudures éclairées. Le petit instrument ainsi obtenu, combiné à un galvanomètre sensible, satisfit pleinement.

Quelques années auparavant, M. BOYS [3]) avait déjà construit un couple thermo-électrique très sensible, qu'il ne se proposait pas de combiner avec plusieurs autres semblables pour en faire une pile, mais qui constituait une des parties de son *radiomicromètre*. Le principe de cet instrument, proposé pour la première fois par d'ARSONVAL [4]), consiste dans la réunion du galvanomètre et du thermo-élément en un seul instrument. Dans la forme que lui donna M. BOYS, un petit cadre en cuivre, auquel sont soudées les extrémités d'un couple formé de deux petits bâtons de bismuth et d'antimoine, est suspendu à un mince fil de quartz, dans un champ magnétique. La soudure des deux bâtonnets porte une mince plaque de cuivre, couverte de noir de fumée. Si cette plaque est exposée au rayonnement, il se produit un courant thermo-électrique et le cadre dévie dans le champ magnétique. Un petit miroir, relié au cadre, permet de lire les déviations. M. PASCHEN [5]) perfectionna l'appareil en remplaçant les métaux purs par des alliages de bismuth et d'antimoine, et en remplaçant le cuivre par de l'argent.

[1]) H. RUBENS, *Zeitschr. für Instr.*, 18, 65, 1898.
[2]) M. BOYS l'avait déjà appliquée dans son radiomicromètre.
[3]) C. V. BOYS, *Proc. Roy. Soc.*, 42, 189, 1887.
[4]) A. D'ARSONVAL, *Soc. franç. de phys.*, 1886, 30 et 77.
[5]) F. PASCHEN, *Wied. Ann.*, 48, 275, 1893.

Ce radiomicromètre fut appliqué à l'étude spectrale d'abord par MM. JULIUS [1]) et LEWIS [2]), et plus tard par M. BOUMAN [3]). M JULIUS parvint à augmenter encore la sensibilité atteinte par MM. BOYS et PASCHEN en diminuant les dimensions de l'instrument, en même temps qu'il augmenta la rapidité des indications par une construction beaucoup plus subtile. M. LEWIS mesura exactement quelques longueurs d'onde de raies métalliques infra-rouges.

Le *radiomètre* est basé sur un tout autre principe que les deux instruments précédents. Dans cet instrument, une petite plaque noircie, parfaitement mobile dans un espace vide, subit une répulsion de la part des rayons calorifiques.

M. PRINGSHEIM [4]) et surtout M. NICHOLS [5]) ont fait de ce simple appareil de démonstration de CROOKES un instrument de mesure sensible. Divers observateurs s'en sont servis pour des études spectrales, entr'autres M. COBLENTZ [6]), qui examina l'émission des alcalis.

Mais l'instrument le plus usité dans l'étude de la partie infra-rouge du spectre est le *bolomètre*. La partie sensible de cet instrument est une bande métallique dont la température est modifiée, donc aussi la résistance électrique, lorsqu'elle est frappée par des rayons calorifiques. Comme des changements de résistance sont susceptibles d'une mesure très précise, on peut mesurer de très faibles élévations de température, produites par un faible rayonnement.

C'est à M. LANGLEY [7]) que le bolomètre doit son application aux observations spectrales. C'est au moyen de cet instrument, combiné à un galvanomètre excessivement sensible, que ce savant étudia pendant plusieurs années le spectre solaire. M. JULIUS [8]) fut le premier qui construisit un spectro-bolomètre pour l'examen de sources calorifiques

---

[1]) W. H. JULIUS, Hand. v. h. 5e Nederl. Natuur- en Geneesk. Congres 1895.

[2]) E. P. LEWIS, *Astroph. Journ.*, 2, 1 et 106, 1895.

[3]) Z. P. BOUMAN, Emissie en absorptie van kwarts en glas., Diss. Amsterdam 1897.

[4]) E. PRINGSHEIM, *Wied. Ann.*, 18, 32, 1883.

[5]) E. F. NICHOLS, *Wied. Ann.*, 60, 400, 1897.

[6]) W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra. Carnegie Inst., Washington, 1905.

[7]) S. P. LANGLEY, *Ann. Astroph. Obs. of the Smiths. Inst.*, I, 1900.

[8]) W. H. JULIUS, Het warmtespectrum en de trillingsperioden der moleculen van eenige gassen. Dissertation, Utrecht, 1888. Ces *Archives*, 22, 310, 1888.

terrestres. Il découvrit que dans le spectre infra-rouge des flammes les produits de la combustion présentent une émission spécifique.

Pour compléter cet aperçu, je mentionnerai encore trois instruments, tout à fait différents des précédents, qui permettent d'étudier le rayonnement calorifique, et qui ont été simplement proposés, ou employés seulement par ceux qui les ont imaginés. Ce sont le *tasimètre* d'Edison, le *spectrophone* de Bell et le *microradiomètre* de Weber. Sous la forme que leurs auteurs leur ont donnée ils ne conviennent pas bien pour des observations spectrales.

Pour l'examen du spectre infra-rouge jusqu'au-delà de 1,6 μ, nous avons donc à choisir entre quatre méthodes qui permettent d'observer le rayonnement: la pile thermo-électrique de Rubens, le radiomicromètre de Boys, le radiomètre de Nichols et le bolomètre de Langley.

Au point de vue de la sensibilité ils paraissent avoir à peu près la même valeur. Aussi n'est ce pas tant la valeur absolue de l'écart produit par un certain rayonnement qui détermine l'avantage d'une des méthodes sur les autres, que la précision et la rapidité de l'indication, et sa certitude par la faiblesse des influences perturbatrices.

Le trouble produit par des trépidations, qui se font nécessairement sentir dans tout laboratoire situé dans le voisinage de grandes voies de communication, a à peu près la même influence sur les divers instruments. Aussi des observations subtiles ne sont-elles possibles que grâce à la méthode de suspension, préconisée par M. Julius [1]).

Un deuxième trouble, qui rend difficiles les observations à l'aide de galvanomètres (à aiguille) sensibles, est produit par des variations dans le champ magnétique terrestre. Ce trouble peut-être éliminé pour une grande partie en faisant usage du galvanomètre de MM. Dubois et Rubens [2]), où une triple cuirasse de fer réduit au millième à peu près l'intensité du champ magnétique terrestre, donc aussi ses variations.

Il est vrai que le radiomicromètre et le radiomètre sont indépendants de ce facteur. Mais ils présentent par contre cet inconvénient, que dans tous deux la partie recevant le rayonnement est en même temps la partie mobile qui mesure le rayonnement. Pour éviter l'influence des

[1]) W. H. Julius, *Wied. Ann.*, 56, 61, 1895; voir aussi *Drude's Ann.*, 5, 206, 1905.

[2]) H. Dubois und H. Rubens, *Zeitschr. f. Instr.*, 20, 65, 1900.

trépidations, les deux appareils doivent être suspendus, et alors la situation occupée par la partie sensible dans le spectre n'est plus invariable. D'ailleurs, comme je me proposais d'enregistrer les spectres calorifiques, l'installation d'un de ces instruments dans le voisinage immédiat du spectromètre aurait eu des inconvénients d'ordre pratique.

Il me restait donc à choisir entre le bolomètre et la pile thermo-électrique; voici les considérations qui ont fixé mon choix sur le dernier instrument.

La sensibilité des deux appareils est telle que des variations de $\frac{1}{100000}$ de degré dans la partie irradiée produisent un écart nettement accusé de l'aiguille galvanométrique. Mais pour cela il faut évidemment prendre des précautions spéciales, pour se garantir contre des influences de température extérieures. Or, dans le bolomètre, les bandes métalliques ne sont suffisamment sensibles au rayonnement que si elles sont traversées par un courant, qui élève la température notablement (1 à 2 degrés) au-dessus de celle de l'enceinte. Mais cet échauffement se communique à l'air environnant, ce qui produit des circulations dans l'appareil. Aussi tous les observateurs qui ont opéré avec un bolomètre ont-ils insisté sur les désagréments qu'ils ont éprouvés d'une variation *irrégulière* du zéro du galvanomètre.

Comme cette cause de perturbation n'existe pas dans la pile thermo-électrique, j'ai donné, ceteris paribus, la préférence à cette dernière.

L'examen d'un spectre calorifique revient à exposer au rayonnement la partie sensible, étroite, de l'appareil, successivement en divers endroits du spectre, à noter l'endroit et à observer l'écart de la partie mobile à l'aide d'une lunette avec échelle. Plus le faisceau des diverses espèces de rayons qui frappent simultanément la partie sensible est étroit, et plus sont petits les déplacements qu'on donne à cette partie pour parcourir le spectre, plus est exact le jugement que l'on peut se faire de la distribution du rayonnement calorifique. Du reste, pour que l'on puisse avoir confiance dans les résultats obtenus, il est nécessaire de répéter de temps en temps une même série d'observations.

Mais ces interminables lectures sont ennuyeuses et surtout excessivement fatigantes. Voilà pourquoi, dans le choix des moyens et la con-

struction des instruments, j'ai songé dès l'abord à remplacer l'observateur par un automate, et j'y suis parvenu.

J'ai eu spécialement en vue l'installation grandiose au moyen de laquelle M. LANGLEY [1]) a enregistré depuis des années le spectre solaire. Le spectre formé par un spectromètre à prisme est projeté sur un bolomètre fixe. En faisant tourner la table portant le prisme, on envoie successivement sur le bolomètre diverses parties du spectre, dont l'intensité de rayonnement est indiquée par le galvanomètre. Le miroir de celui-ci projette une image ponctuelle sur une plaque photographique. Lorsque le bolomètre parcourt le spectre, de sorte que l'intensité du rayonnement varie, l'image se déplace sur la plaque; et si celle-ci reçoit en même temps un mouvement dans un sens perpendiculaire à ce déplacement, il s'y dessine une courbe, que l'on observe après développement de la plaque, et où les abscisses indiquent les endroits du spectre, les ordonnées les intensités du rayonnement. M. LANGLEY a tâché d'obtenir de diverses façons une correspondence entre le déplacement linéaire de la plaque et le déplacement angulaire du prisme. Finalement il a eu recours à un moyen radical: il a relié le mécanisme produisant la rotation à celui produisant la translation par un axe long de 5 mètres. De cette façon il a obtenu qu'une rotation du prisme de 1′ correspondait à un déplacement de la plaque de 1 cm.

Il est vrai que M. ÅNGSTRÖM [2]) a fait connaître une méthode d'enregistrement qui peut être appliquée par quiconque ne dispose pas des moyens auxquels M. LANGLEY pouvait avoir recours, mais néanmoins M. LANGLEY est le seul qui ait publié des résultats obtenus par enregistrement.

Vu les moyens dont je pouvais disposer, je ne pouvais pas songer à réaliser une installation comme celle de M. LANGLEY. Voilà pourquoi j'ai abandonné l'idée d'un accouplement mécanique des deux mouvements, mais j'ai pu cependant conserver entièrement, et d'une façon simple, l'avantage de la correspondence."

L'enregistrement continu, appliqué par M. LANGLEY, a été remplacé par le tracé d'une série de points; la rotation continue a été remplacée par une rotation intermittente. Bien que le temps écoulé entre les enregistrements de deux points successifs ne fût pas toujours le même, et

---

[1]) S. P. LANGLEY, *loc. cit.*

[2]) K. ÅNGSTROM, *Phys. Review*, 3, 137, 1895.

que le mouvement de la plaque photographique ne fût pas uniforme, je connaissais néanmoins exactement la situation du prisme qui correspondait à l'intensité de rayonnement enregistrée. La *mesure* des abscisses est devenue un *calcul* de déplacements.

Le but de mes recherches était d'étendre nos connaissances relatives aux spectres d'émission des métaux alcalins. En même temps que leur structure est relativement simple, ils présentent une certaine régularité dans la succession des diverses raies; aussi ont-ils été un sujet d'étude favori dès les premiers temps de l'analyse spectrale. Voici ce que nous connaissons du spectre infra-rouge de ces métaux.

Le premier qui y porta son attention fut Abney, qui photographia directement le spectre obtenu au moyen d'un réseau de diffraction. En 1879 il découvrit une raie du lithium [1]), et quelques années après une raie double du sodium [2]), dont il fit connaître la longueur d'onde. Moyennant certaines précautions, ces deux raies sont encore visibles a l'œil nu.

Sans connaître probablement le travail d'Abney, H. Becquerel [3]) a appliqué aux mêmes recherches sa méthode phosphorographique, et il fit voir que les divers métaux ont un spectre calorique étendu. Il se servit d'abord d'un prisme, qu'il avait calibré à l'aide d'un réseau; mais plus tard il mesura directement, dans un spectre obtenu par diffraction, les longueurs d'onde des principales raies qu'il avait découvertes.

A la suite de la découverte remarquable, faite par MM. Kayser et Runge [4]), que les raies spectrales des alcalis peuvent être classées en séries, de telle façon que les longueurs d'onde des raies appartenant à une même série peuvent être déduites d'une même formule, qui ne contient qu'un seul paramètre variable, M. Snow [5]) se livra à une investigation détaillée de ces spectres. Pour certaines parties du spectre la formule convenait si bien que MM. Kayser et Runge crurent l'extrapolation permise et prédirent des raies non encore observées. A l'aide

[1]) W. de W. Abney, *Phil. Mag.*, (5), 7, 316, 1879.

[2]) W. de W. Abney, *Proc. Roy. Soc.*, 32, 443, 1881.

[3]) H. Becquerel, *Comptes rendus*, 96, 1217, 1883; 97, 71, 1883; 99, 374, 1884.

[4]) H. Kayser und C. Runge, *Wied. Ann.*, 41, 306, 1890.

[5]) B. W. Snow, *Wied. Ann.* 47, 208, 1892.

d'un bolomètre sensible, M. Snow parvint à pénétrer plus loin dans l'infra-rouge, et trouva une quantité de nouvelles raies, dont quelques-unes occupaient en effet l'endroit prévu Mais, comme son spectromètre était muni de lentilles et d'un prisme en verre, ses recherches se bornèrent à des longueurs d'onde plus petites que 1.6 μ, puisque le verre absorbe presque complètement les rayons de longueur d'onde plus grande. D'ailleurs, l'absorption partielle pour des longueurs d'onde plus faibles, aussi bien que l'aberration chromatique de son système optique, avaient une influence perturbatrice sur la précision de ses mesures entre 1 et 1,5 μ.

Le beau travail de M. Snow a été sévèrement critiqué par M. Kayser [1]), qui montra que certaines raies attribuées par M. Snow à un métal provenaient en réalité de traces d'un autre métal. M. Snow avait notamment commis l'imprudence d'attribuer à l'émission spécifique du métal examiné les moindres relèvements de ses courbes d'intensité.

M. Lewis [2]) se proposa de déterminer avec grande précision les longueurs d'onde de quelques raies déjà connues. Il choisit comme instrument de mesure le radiomicromètre de Boys, sous une forme un peu modifiée, et projeta les spectres à l'aide d'un réseau concave, dont la distance focale était de plus de 4 mètres. Dans ses courbes d'intensité la raie *D* était nettement séparée. Il alla jusqu'à 1,2 μ.

Enfin, M. Lehmann [3]) reprit la photographie directe des rayons infra-rouges et obtint de beaux spectres de raies des alcalis, s'étendant jusqu'à 1 μ. Il se servit d'un spectrographe à réseau et projeta simultanément sur la plaque sensible une partie du spectre visible. En partant des raies connues de ce spectre de comparaison, il put déterminer avec grande précision les longueurs d'onde des raies alcalines.

Comme l'émission des métaux alcalins n'a été examinée, par ces divers observateurs, avec une précision plus ou moins grande, que jusqu'à 1,5 μ environ, il me parut intéressant de poursuivre cet examen dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

Je faisais déjà des observations préliminaires lorsque M. Coblentz [4])

---

[1]) H. Kayser und C. Runge, *Wied. Ann.*, 48, 150, 1893; voir aussi Kayser, Handbuch der Spectroscopie II.

[2]) E. P. Lewis, *Astroph. Journ.*, 2, 1 et 106, 1895.

[3]) H. Lehmann, *Drude's Ann.*, 5, 633, 1901; voir aussi *Phys. Zeitschr.*, 5, 823, 1905.

[4]) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red Spectra, Carnegie Inst., Washington, 1905.

publia son travail. M. Coblentz arriva à ce résultat, qu'au-delà de 1,5 μ *il n'y a plus* d'émission spécifique. D'autre part, en déterminant le spectre de l'arc électrique, il obtint en outre ce résultat surprenant, que le maximum d'émission bien connu de CO^2 y faisait défaut, alors qu'il y avait tout lieu de s'attendre à le trouver, l'anhydride carbonique étant le principal produit de la combustion des charbons. M. Coblentz croyait pouvoir conclure de là qu'il ne se produit pas de combustion des électrodes de charbon, qui devraient donc se consumer d'une autre manière [1]). Mais ayant voulu me convaincre de l'exactitude de ce fait remarquable, en examinant des spectres d'arc, obtenus avec des charbons de diverses fabrications, entre les longueurs d'onde 0,5 μ et 10 μ, j'ai constaté que non seulement le maximum de l'anhydride carbonique était présent à l'endroit voulu, mais même qu'à cet endroit l'intensité du spectre était plus forte que partout ailleurs.

Je croyais donc avoir quelque raison de douter aussi de l'absence d'une émission spécifique au-delà de 1,5 μ, et il y avait par conséquent tout intérêt à poursuivre l'étude que j'avais commencée.

II. Le dispositif expérimental.

La planche II donne une représentation schématique de la disposition des divers instruments sur les trois piliers I, II et III.

Un miroir métallique *S* projette une image de la source de rayonnement *W* sur la fente *A* du spectromètre. Les rayons qui traversent cette fente sont décomposés par le prisme *P* et étalés en spectre, et viennent frapper pour une partie la pile thermo-électrique établie en *Th*. Le courant électrique produit par le rayonnement est mesuré à l'aide du galvanomètre *G*. Les écarts galvanométriques sont enregistrés par voie photographique sur le tambour *T*.

Le spectromètre.

Le spectromètre, construit pour l'observation subjective, avec une lunette et un collimateur, a un cercle gradué de 55 cm. de diamètre; deux

---

[1]) l. c., p. 305.

microscopes avec micromètre à fils permettent de faire les lectures à 1″ nominalement. J'en ai fait un spectromètre à miroir, avec installation automatique du prisme à la déviation minima, suivant une méthode préconisée par WADSWORTH [1]).

J'ai dû pour cela y apporter les changements suivants. Le bras fixe du collimateur fut muni d'un statif mobile pour le miroir argenté concave S_1. Le bras mobile de la lunette, qui pouvait être fixé à l'aide d'une vis au lourd pied de l'instrument, reçut également un support mobile pour le miroir argenté concave S_2. Un des microscopes fut enlevé de son support et remplacé par une monture *Th* renfermant la pile thermo-électrique. Je conservai le deuxième microscope *M*. Au pied de l'instrument je fixai encore un cinquième bras, portant une table mobile dans toutes les directions; c'est sur cette table que se trouve la fente *A*. Ainsi donc la fente et la pile thermo-électrique, aussi bien que les deux miroirs concaves et le microscope, sont fixés au pied de l'instrument. Il n'y a plus de mobile que la table *E* du spectromètre, portant le prisme *P* et le miroir argenté plan S_3, et le cercle divisé qui participe au mouvement de la table *E*.

La fente *A* est placée dans le plan focal principal du miroir S_1. Le prisme *P* reçoit donc un faisceau de rayons parallèles, qui, après réfraction et dispersion dans le prisme, vient frapper le miroir plan S_3 et ensuite le miroir concave S_2. Dans le plan focal principal de S_2 se trouve la pile thermo-électrique, qui reçoit donc une image monochromatique de la fente.

L'emploi de miroirs au lieu de lentilles présente le grand avantage d'exclure l'aberration chromatique, de sorte que l'image de la fente reste nette pour des radiations invisibles. D'ailleurs le travail optique de miroirs de verre argentés peut être plus parfait que celui de lentilles de sel gemme, dont l'emploi exige d'autre part des précautions spéciales.

Si l'on fait tourner la table *E*, donc aussi le prisme et le miroir plan, la pile thermo-électrique est frappée successivement par diverses parties du spectre. Si la position du prisme est choisie de telle façon que pour une espèce de lumière déterminée le faisceau de rayons concentré sur la pile a subi dans le prisme le minimum de déviation, on aura, en tour-

---

[1]) Voir e. a. KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, I, 531, 1900.

nant conjointement le prisme et le miroir plan, satisfait à la même condition pour toute autre radiation venant frapper la pile.

Il est recommandable de faire en sorte que le plan bissecteur de l'angle réfringent du prisme coupe le miroir S_2 suivant l'axe de rotation du spectromètre. Dans ces conditions-là seulement on est certain que la portion du faisceau de rayons réfléchi par le miroir plan, qui vient frapper la pile après concentration par le miroir S_2, tombe sur S_2 toujours dans la même direction. Si cette condition n'était pas satisfaite, le faisceau de rayons, central par rapport à S_2 pour une espèce de rayons déterminée, ne serait plus central pour une autre espèce de rayons, après rotation de la table du spectromètre.

Le prisme est placé sur une plaque mince en ébonite, mobile sur la table E de telle façon que chaque point décrit un cercle autour de l'axe du spectromètre. Sur cette plaque le prisme est placé de telle manière que la bissectrice de l'angle réfringent coupe l'axe du spectromètre. En déplaçant la plaque le prisme peut être installé comme on veut. Le miroir plan est fixé dans un support mobile I; on a pris soin de placer l'axe du spectromètre dans le plan du miroir. A l'aide d'une vis micrométrique et d'un ressort on peut faire tourner le miroir de petits angles.

Voici de quelle façon on installe le prisme et le miroir. En déplaçant la plaque d'ébonite qui porte le prisme, on constate visuellement si la position du minimum de déviation est atteinte pour une espèce de rayons déterminée, p. ex. pour la lumière de sodium. Puis on tourne le miroir plan jusqu'à ce que le faisceau de rayons vient frapper centralement le miroir concave S_2; enfin on installe ce miroir S_2 de telle façon que la raie D tombe sur la pile thermo-électrique. Quel que soit alors l'angle dont on fait tourner la table E, ce sont toujours des rayons déviés au minimum qui tombent sur la pile thermo-électrique.

La table du spectromètre tourne au moyen d'une vis tangente L'écrou est assujetti au cercle divisé, et la vis d'acier C, dont la longueur est d'environ 5 cm., la section 12 mm. et le pas 0,3 mm., est portée par un lourd bras relié au pied du spectromètre. Je ferai remarquer que par le mouvement d'une glissière on peut se servir de diverses parties de la vis. La vis est reliée par une transmission à la Cardan à un système de roues dentées R, accouplé à son tour par l'intermédiaire d'une corde à un deuxième système de rouages R', mû par un poids. Le mouvement peut être produit et arrêté par un déclan-

chement électromagnétique, après que la vis C a fait préalablement une fraction de tour, que l'on peut choisir d'avance. Dans les mesures définitives je donnais à la vis, après déclanchement, $^1/_{10}$ de tour. A l'intérieur du système R un contact électrique se produit après chaque déclanchement, déplaçant l'aiguille d'un compteur Z. Sur ce compteur je pouvais donc lire le nombre de „déplacements" du spectromètre.

Le spectromètre avec sa vis et ses rouages a été construit sur mes indications par la „Nederlandsche Instrumentenfabriek" à Utrecht, sous la direction de M. le Dr. N. G. VAN HUFFEL. L'instrument a pleinement satisfait à tous les points de vue.

La *fente* est formée par deux plaques en cuivre rouge; sa largeur peut être réglée de la façon ordinaire par une vis et un ressort. Devant la fente se trouve une cuve à eau B, traversée par un courant d'eau froide pendant les observations; dans cette cuve il y a une petite ouverture, par où les rayons venant du miroir S peuvent atteindre la fente. Devant cette ouverture il y a un volet mobile, permettant d'intercepter ou de laisser passer les rayons à volonté; le volet porte une marque bien nette, sur laquelle il faut que l'image de la source rayonnante se projette pour que les rayons traversent l'ouverture de la cuve lorsque le volet est relevé. Le mouvement du volet est commandé par un petit électromoteur X; j'ai fait en sorte que ce mouvement se produise sans secousses, pour éviter des trépidations de la fente.

Les *miroirs* concaves ont été fournis par la maison REINFELDER et HERTEL. Ce sont des miroirs de verre argentés, de 9 cm. de diamètre et 140 cm. de rayon de courbure. Les statifs qui les portent permettent de les déplacer dans un sens vertical et de les tourner autour d'un axe vertical ou horizontal. Le miroir plan était un morceau de verre à glace choisi dans ce but, argenté et poli [1]).

Le *prisme* de sel gemme a été fourni par MM. STEEG et REUTER. Les faces réfringentes ont une surface de 7 × 7 cm.; l'angle réfringent est de 60°5′0″. Son travail optique était parfait; il décomposait aisé-

[1]) Voici une méthode bien simple, que j'ai appliquée avec succès pour obtenir de bons miroirs d'argent. Le morceau de verre est recouvert d'une triple couche d'argent, par le procédé bien connu de BÖTTGER. Quand la couche d'argent est bien sèche, on la polit au moyen d'un tampon de peau de chamois portant beaucoup de rouge à polir et d'alcool. On ne polit pas plus d'une minute. Finalement on enlève le rouge au moyen d'un disque recouvert d'un linge doux et tournant très rapidement.

ment la raie *D*. L'humidité de l'air m'a donné bien moins d'ennuis que je n'aurais cru au commencement. Je prenais bien soin de recouvrir la table du spectromètre, après chaque série d'observations, d'une cloche de verre contenant une substance hygroscopique, et aux jours humides il fallait chauffer le laboratoire pour maintenir l'état hygrométrique au-dessous de 75 %, mais comme j'ai pu exposer le prisme pendant des heures successives à l'atmosphère encore assez humide, sans qu'il en ressentît l'influence, il devait être fort peu hygroscopique et ne contenir par conséquent qu'une petite quantité de chlorure de magnésium. Ce n'est qu'au bout de deux à trois mois d'usage que les surfaces parfaitement limpides se recouvrirent d'un léger trouble [1]), qui disparut d'ailleurs par un polissage très sommaire [2]).

L'enveloppe du spectromètre. Pour exclure toute radiation lumineuse ou calorifique étrangère, et faire disparaître le plus vite possible des différences de température éventuelles entre les diverses parties de l'instrument, j'ai recouvert le spectromètre, un peu au-dessus du cercle divisé, d'une boîte en zinc. Celle-ci enveloppe les miroirs, la table et le microscope; le fond est percé d'ouvertures dans lesquelles passent les deux statifs portant les miroirs et le pied de la table. Des trous dans le fond et dans le couvercle permettent de lire au microscope les divisions du cercle gradué, éclairé au moyen d'une petite lampe à incandescence. Les rayons pénètrent par une petite ouverture latérale, tandis qu'une autre petite ouverture laisse passer la monture de la pile thermo-électrique.

Cette enveloppe ne protégeait pas encore suffisamment la pile contre les courants d'air inévitables, même quand sa monture était soigneusement empaquetée dans de l'ouate. Voilà pourquoi j'entourai tout l'instrument d'une seconde enveloppe de carton, fermée de tous côtés.

---

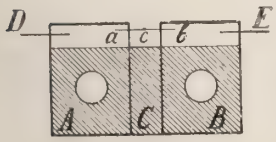
[1]) Ce trouble affaiblissait les rayons visibles bien plus que les rayons infrarouges.

[2]) Pour le polissage du prisme de sel gemme, je me servais d'un morceau de verre à glace recouvert de fine mousseline; ce tissu servait uniquement à garder dans ses mailles la matière polissante. Comme telle je me servis de préférence de rouge à polir, en suspension dans l'alcool et que je projetais avec l'alcool en fine pluie sur la plaque. Je répétai cette opération plusieurs fois, attendant chaque fois que l'alcool fut évaporé, jusqu'à ce que la plaque fut colorée en rouge clair. Chaque fois qu'une face du prisme devait subir le polissage, j'humectais la plaque de cette façon et j'y promenais lentement le prisme, sous légère pression, jusqu'à ce que l'alcool fut complètement évaporé.

Seules la fente et la cuve sortaient de cette boîte qui, en dehors des trous livrant passage à divers fils conducteurs de courant, ne présentait pas d'autres ouvertures que celles pour le faisceau de rayons incident, le microscope et la corde reliant les deux mécanismes.

La pile thermo-électrique.

Suivant l'exemple de M. Rubens, j'ai construit une pile formé d'éléments fer-constantan. La figure ci-jointe représente un de ces éléments en grandeur naturelle. *A* et *B* sont deux minces plaques en cuivre rouge, qui sont réunies au moyen d'une feuille de papier gommée, en même temps qu'elles sont isolées par un petit morceau de mica *C*. A ces plaques métalliques sont soudés les électrodes *D* et *E* et l'élément proprement dit *acb*. Ce dernier se compose d'un petit fil de fer *ac* et d'un petit fil de constantan *bc*, ayant tous deux 0,06 mm. d'épaisseur, soudés à l'argent en *c*. La soudure a été aplatie en une petite plaque d'environ 0,2 mm. de surface et recouverte de noir de fumée. J'ai fabriqué 30 de ces éléments que j'ai séparés au moyen de plaques de mica, et je les ai empilés en faisant passer deux petites colonnes d'ébonite par les ouvertures circulaires. Les petites plaques *c* viennent ainsi se superposer à la façon d'une persienne, et remplissent une fente de 11 mm. de longueur sur 0,42 mm. de longueur, dont les bords protègent les autres parties de la pile contre le rayonnement.



Les plaques de cuivre, relativement grandes, *A* et *B*, sont destinées à donner une grande capacité calorifique aux soudures non éclairées. Une partie de la chaleur fournie par le rayonnement est conduite par les fils métalliques vers les soudures non éclairées, mais est emmagasinée par les plaques *A* et *B* sans élévation notable de la température [1]).

J'ai pris de minces fils de fer et de constantan pour faire en sorte

[1]) La grande différence de capacité entre les soudures présente l'inconvénient qu'une variation de température dans l'espace où se trouve la pile, produite par un courant d'air, influe plus rapidement sur les soudures à faible capacité que sur celles dont la capacité est grande. Il était donc nécessaire d'envelopper soigneusement l'instrument, ce qui fut d'ailleurs reconnu suffisant.

que les soudures irradiées perdissent peu de chaleur par conduction. Il est vrai que par là la résistance de la pile devenait assez considérable (environ 12 ohms), mais cela n'était pas un désavantage. Une résistance plus faible aurait rendu nécessaire une sensibilité plus faible du galvanomètre, à cause de l'augmentation de l'amortissement électromagnétique.

Je n'ai pas cherché à diminuer la conduction et la convection de la chaleur par l'air, en plaçant la pile thermo-électrique dans le vide, parce que je ne disposais pas d'une machine pneumatique à fonctionnement continu, et aussi parce que des expériences préliminaires ne me présageaient que de faibles avantages.

La pile thermo-électrique avec sa fente est montée dans une lourde boîte en cuivre, fermée par derrière par une plaque. La boîte est prise dans une monture *Th* (planche II), où on peut la tourner de manière à rendre la fente parallèle aux raies spectrales. Un conduit conique dans un prolongement de la monture *Th* laisse tomber sur la pile uniquement les rayons venant du miroir S_2.

Le galvanomètre.

Un galvanomètre à triple cuirasse de Dubois-Rubens, construit par la maison Siemens et Halske, sert à mesurer le courant produit par le rayonnement. Il est suspendu par trois fils dans un statif en bois, au-dessus d'un pilier à fondements solides. Le statif en bois est couvert de papier, ne laissant libre qu'une ouverture correspondant au miroir du galvanomètre. Il est étroitement entouré d'ailleurs d'une boîte en carton, reposant sur le pilier, et munie d'une fenêtre en face du miroir. Le couvercle est percé de trois ouvertures qui laissent passer les trois fils de suspension; le statif et le galvanomètre sont ainsi entièrement libres. Le but de cette boîte en carton est d'abord de protéger le galvanomètre contre des courants d'air, et ensuite d'amortir des mouvements lents du statif; cet amortissement pneumatique a pleinement satisfait.

Le système magnétique et un petit miroir plan de 4 mm. de diamètre sont suspendus à un très mince fil de quartz. Le poids total est de 30 milligrammes environ.

Je donnais aisément au galvanomètre la sensibilité voulue au moyen des deux aimants directeurs extérieurs, (une manipulation qui se faisait par une petite porte dans la boîte en carton), en me servant d'un solé-

noïde sans noyau en fer. Ce solénoïde est placé sous le galvanomètre, de telle façon que, quand il est traversé par un courant électrique, il produit un champ qui donnerait au système magnétique la position symétrique s'il n'y avait pas d'autres forces magnétiques. Si dans l'installation des aimants directeurs on a perdu l'orientation, il suffit de lancer un courant dans le solénoïde pour ramener le système dans la direction de la position symétrique. Il est encore plus simple de lancer le courant continuellement pendant le déplacement des aimants; quand après déplacement le système est revenu dans la position symétrique, il y reste après rupture du courant.

Les deux bobines du galvanomètre, combinées en série, ont une résistance de 10 ohms. La sensibilité fut rendue telle que, quand la pile était intercalée dans le circuit, le mouvement du système magnétique était presque apériodique. Je n'ai donc pas appliqué d'amortissement par l'air. Dans cet état de sensibilité, un courant de 10^{-8} amp. donnait un écart de 90 mm. sur une échelle, distante de 1 m. du miroir; la durée d'une oscillation complète était, à circuit ouvert, de 12 sec.

Malgré la perfection du mode de suspension, j'ai eu fort à souffrir de l'„agitation" du galvanomètre. Aussi longtemps qu'il y avait un va et vient de voitures dans le voisinage du laboratoire, je ne pouvais pas faire d'observations précises, et même je n'obtenais de bons résultats que dans les nuits où il n'y avait pas beaucoup de vent. Il vint s'y ajouter dans les derniers temps les troubles produits par le tramway électrique, qui passe tout près du laboratoire. Malgré qu'il fût soigneusement cuirassé, le galvanomètre réagissait encore si fortement sur les courants vagabonds, que je ne pouvais pas songer à commencer mes mesures avant la cessation complète de la circulation des tramways.

La cuirasse du galvanomètre présentait souvent un changement dans son état magnétique. C'étaient surtout des changements de température qui étaient la cause de la „migration des pôles". Il en résultait une variation continue du zéro et de la sensibilité. Ces variations étaient faibles pendant une série d'observations, mais d'un jour à l'autre elles étaient parfois considérables. Pour le réglage de la sensibilité, le solénoïde dont je parlais tantôt était très avantageux. En y lançant un courant continu, et choisissant convenablement sa direction et son intensité, la sensibilité pouvait être réglée à volonté. Aussi la sensibilité est-elle restée la même dans toutes les observations. Les variations du zéro

furent corrigées à l'aide d'un aimant en acier, placé dans le voisinage du galvanomètre.

L'enregistrement des spectres.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, la table du spectromètre peut être tournée à l'aide d'une vis tangente. La vis est reliée à un système de rouages qui peut être arrêté par une cheville. Cette cheville est retirée par un électro-aimant, et arrête de nouveau le mécanisme lorsque la vis a fait $^1/_{10}$ de tour; cela correspond à une rotation de la table du spectromètre de 24″,5. Telle est donc la quantité dont change, à chaque déplacement du spectromètre, l'angle sous lequel le faisceau de rayons parallèles tombe sur la première face réfringente du prisme; et la déviation des rayons qui traversent symétriquement le prisme se modifie du double.

C'est par une série de courants instantanés, qui déclanchent le mouvement, que le spectre se promène sur la pile; deux espèces successives de rayons qui viennent frapper la pile se distinguent par une différence de déviation de 49″.

Rarement les observations étaient visuelles; d'ordinaire les écarts du galvanomètre étaient enregistrés, et l'examen du spectre se faisait automatiquement. Voici quel est le dispositif que j'ai employé pour cela.

Devant le galvanomètre (*G*, pl. II), à 50 cm. du miroir, se trouve un cylindre enregistreur *T*, de 13 cm. de longueur sur 28 cm. de circonférence; il tourne autour de son axe horizontal par un mouvement d'horlogerie, qui lui fait effectuer une rotation complète en 200 minutes Il est enveloppé d'un manteau cylindrique fixe, muni d'une fente horizontale de 12 cm. de longueur et de 0,3 mm. de largeur. Sur le cylindre mobile est tendue une feuille de papier au bromure d'argent, qui ne reçoit donc de la lumière que par l'étroite fente. Le cylindre enregistreur avait été mis à ma disposition par l'Institut météorologique, grâce à la bienveillance de M. E. van Everdingen.

Sur le pilier III, une lampe Nernst *N* se trouve derrière une fente verticale dans l'écran *H*. La lumière émise par cette lampe est concentrée sur la lentille *L*, qui forme une image nette de la fente verticale sur l'ouverture en fente du manteau du cylindre *T*, après réflexion des rayons par le miroir *s* du galvanomètre. En avant de la fente verticale l y a un petit volet *O*, qui peut intercepter la lumière et se relève par

l'action d'un électro-aimant. Lorsque le volet est relevé, il se dessine sur le papier sensible un petit carré, qui donne un petit point noir après développement.

Dans l'écran *H* il y a encore une seconde ouverture, par où la lampe Nernst envoie un faisceau, qui frappe également le miroir *s* après réflexion dans le prisme à réflexion totale *Q*. Devant ce prisme il y a un écran, dans l'ouverture duquel est tendu un fil vertical. La lentille *L'* forme une image de ce fil sur une échelle divisée *V*, transparente. La tache lumineuse avec l'image du fil est nettement visible à l'œil nu, et au moyen d'une lunette *K* on peut lire en fractions de millimètre la situation de cette image; cela rend possible, pendant les expériences, un contrôle continuel du zéro et des écarts du galvanomètre.

Afin que l'enregistrement fût absolument automatique, j'ai employé une petite horloge *U*, munie d'un certain nombre de ressorts de contact, qui ferment successivement divers circuits; cette horloge effectuait avec grande régularité les diverses manipulations de l'observateur.

Supposons que l'horloge soit mise en marche à un moment où le volet *F* est abaissé (voir planche II), de sorte que la pile ne reçoit encore aucun rayonnement et que le galvanomètre est „au zéro"; au bout de quelques secondes le volet *O* se relève un instant et un point est marqué sur le papier sensible. Aussitôt après un courant fait marcher les rouages *R* et *R'*, qui tournent la table du spectromètre de 24″,5; l'aiguille du compteur *Z* se déplace d'un cran et en même temps un courant traverse l'électromoteur X, qui relève lentement le volet *F* et fait ainsi tomber les rayons sur la pile. Le galvanomètre est alors traversé par le courant thermo-électrique, et le miroir *s* se met en mouvement et atteint apériodiquement sa nouvelle position d'équilibre. Un moment après le volet *O* se relève de nouveau, et un deuxième point indique sur le papier la nouvelle position d'équilibre. Le courant de l'électromoteur est maintenant interrompu, le volet *F* s'abaisse et intercepte le faisceau de rayons, de sorte que le galvanomètre revient au zéro. Par là se termine un premier cycle d'opérations, et le deuxième commence aussitôt après. Entretemps le cylindre enregistreur a tourné d'un certain angle, de sorte que le point indiquant le nouveau zéro est venu se placer à côté du premier. Au bout de quelque temps se sont donc marquées deux séries de points, dont l'une fait connaître les zéros, l'autre les écarts du galvanomètre, produits par les rayonnements des diverses régions du spectre.

Afin de pouvoir compter avec certitude les points successifs, chaque fois que cinq cycles ont été accomplis, la même horloge U lance un courant à travers une petite lampe à incandescence, placée devant la fente du manteau qui entoure le cylindre enregistreur. Cette lumière trace sur le papier un trait fin. La durée de ce courant étant alternativement longue et courte, on obtient sur le papier, après développement, des traits alternativement forts et faibles, les traits forts indiquant les dizaines.

La durée d'un cycle complet était ordinairement de 36 secondes, de sorte qu'un spectre s'étendant de 0,7 μ à 6 μ pouvait être enregistré par 200 cycles en 2 heures.

L'enregistreur automatique a fonctionné pendant des centaines d'heures sans aucun accroc.

J'ai rendu sur la planche III deux de ces spectrogrammes, reproduits aux $^3/_4$ de la grandeur originale.

Cette méthode présente de grands avantages sur la méthode visuelle; en voici les principaux:

1. La confiance absolue que l'on peut avoir dans les observations.
2. La courte durée d'une série d'observations (importante p. ex. dans l'examen de sources calorifiques qui, comme l'arc électrique, subissent des variations continuelles d'intensité).
3. L'absence de troubles produits par le voisinage de l'observateur.
4. La certitude de l'interpolation pour un zéro modifié.
5. La possibilité de juger de l'erreur probable par la forme de la „ligne du zéro".
6. La parfaite comparabilité des diverses observations.

3. La déduction des résultats.

Pour faire une série d'observations, je partais toujours d'une même position du cercle gradué. A cet effet, je rendais la vis C libre du mécanisme R et j'amenais un trait déterminé du cercle gradué en coïncidence avec un des fils du réticule du microscope M. Cette manière d'opérer avait l'avantage que, dans les diverses séries d'opérations, des déplacements de même numéro d'ordre correspondaient à une même

position de la vis du spectromètre [1]). Mais cela ne veut pas dire que la pile thermo-électrique occupait toujours la même position dans le spectre. En effet, l'indice de réfraction du sel gemme varie assez considérablement avec la température, de sorte que cet indice aussi a une influence sur l'espèce de lumière qui frappe la pile. Il s'ensuit que la longueur d'onde de l'espèce de lumière qui correspond à des déplacements de même numéro d'ordre peut varier d'un jour à l'autre. Pour pouvoir faire des mesures de longueur d'onde, il fallait déterminer dans le spectre un point fixe [2]).

J'ai emprunté un pareil point fixe à un spectre de comparaison, et j'ai choisi le maximum d'émission bien net de l'anhydride carbonique, fourni par un bec de Bunsen; comme ce maximum a été déterminé par divers auteurs, on peut le considérer comme le point le plus exactement connu de l'extrême infra-rouge. M. Paschen [3]) donne comme longueur d'onde de ce maximum 4,403 μ. D'après mon installation, je pouvais m'attendre a observer ce maximum entre les déplacements 160 et 170. Afin de l'observer en même temps que le spectre en voie d'examen, j'interrompais le courant du moteur électrique X pendant cette dixaine de déplacements, de sorte que le volet F était relevé et que la pile restait exposée au rayonnement. Pendant tout ce temps le zéro du galvanomètre n'était donc pas noté; au lieu de cela, après chaque enregistrement de l'ecart produit par la source examinée, le faisceau de rayons provenant de cette source était intercepté, et la fente recevait l'image d'une petite partie d'un bec de Bunsen. De cette façon j'enregistrais sur le cylindre, outre le spectre à examiner, l'émission connue de l'anhydride carbonique.

Lorsque les écarts du galvanomètre devenaient trop grands pour être enregistrés sur le cylindre, — ce que l'on pouvait prévoir d'après les observations précédentes et constater d'ailleurs sur l'échelle divisée V —,

[1]) Un examen préliminaire de la vis m'avait appris qu'elle présentait une erreur périodique non négligeable, qui faisait que les dix déplacements constituant un tour complet de la vis n'étaient pas tous de même grandeur. Or, cette précaution me permettait de tenir compte de la correction, exactement connue.

Une erreur „continue" de la vis aurait été plus grave pour la déduction des résultats; mais j'ai reconnu que cette erreur était excessivement petite.

[2]) La variation de la dispersion du sel gemme avec la température peut être négligée.

[3]) F. Paschen, *Wied. Ann.*, 53, 335, 1894.

le miroir S recevait un diaphragme concentrique, qui réduisait l'émission dans un rapport expérimentalement déterminé d'avance [1]).

Pour déduire des spectrogrammes les résultats des observations, je commençais par les reproduire sur du papier quadrillé au millimètre, de façon que la ligne des zéros, courbe et parfois brisée, devînt droite. C'est de cette façon que j'ai obtenu les tracés des planches VIII et IX, au moyen des spectrogrammes de la planche III.

Ainsi qu'on le voit sur le tracé relatif au spectre de l'arc du mercure (pl. VIII), une raie spectrale nette est indiquée par 6 points. (Le premier maximum p. ex. est la raie verte du mercure 0.5461). Cela s'explique par le fait que la fente de la pile et celle du spectromètre avaient une largeur de 0,12 mm.; la raie spectrale avait donc la même largeur, tandis que le déplacement linéaire de la raie, produit par un déplacement du spectromètre, n'était que les $^2/_5$ de cette valeur, soit 0,17 mm. La pile est donc frappée par les mêmes rayons pendant 5 déplacements successifs, et, par suite d'un faible élargissement dû aux imperfections optiques de l'instrument, la pile est encore frappée par une partie du rayonnement d'une raie idéalement nette, même si cette raie se projette tout juste à côté de la fente. Le fait que les raies sont indiquées par 6 points au maximum prouve que dans tous les cas ces imperfections sont faibles. Mais la situation relative des 6 points, dont l'ensemble indique la raie spectrale, permet de déterminer avec une précision assez grande quels sont le déplacement et la fraction de déplacement auxquels correspond le maximum de rayonnement, c. à d. à quel moment la raie tombait symétriquement sur la pile.

Un point fixe étant admis dans le spectre, on peut exprimer directement en un nombre de déplacements la distance d'une raie quelconque à ce point fixe. Ainsi p. ex., si dans le spectre de l'arc du mercure on prend la première raie (la raie verte 0,5461) comme point fixe, les situations des six autres raies sont indiquées par les nombres:

16,1 102,2 110,4 121,4 126,5 et 131,1.

Or, voici comment on peut déduire de ces nombres les indices de réfraction et les longueurs d'onde de ces raies.

[1]) Le spectrogramme d'une lampe Nernst, reproduit pl. III, montre l'effet des interpositions et enlèvements successifs de trois diaphragmes.

A chaque déplacement du spectromètre le prisme tourne de 24″,5, de sorte que l'angle sous lequel le faisceau de rayons tombe sur le prisme change de la même quantité. Mais la pile thermo-électrique est frappée par les rayons qui ont subi le minimum de déviation; le prisme est donc traversé symétriquement, et l'angle de réfraction est constant, notamment égal à la moitié de l'angle g du prisme. Il s'ensuit qu'entre l'angle d'incidence i, l'indice de réfraction n et la constante g on a la relation:

$$\sin i = n \sin \frac{1}{2} g.$$

Si donc l'indice de réfraction du sel gemme est connu pour une espèce de rayons déterminée, on peut calculer l'angle d'incidence correspondant; on connaît alors aussi la valeur de i après un certain nombre de déplacements, ce qui permet de déterminer inversement le n correspondant, au moyen de la même équation.

L'angle réfringent du prisme est 60°5′0″. Admettant que l'indice de réfraction du sel gemme pour la raie verte du mercure est 1,54745, je calcule pour cette espèce de lumière un angle d'incidence de 50°46′37″. Pour l'espèce de lumière qui frappe la pile après 102,2 déplacements, l'angle d'incidence est plus petit de 102,2 × 24″,5 donc égal à 50°4′53″, ce qui fournit l'indice de réfraction 1,53198.

Seulement, dans les mesures faites sur les photogrammes, *ce n'est pas* cette raie du mercure que j'ai choisie comme point de repère, mais le maximum d'émission de l'anhydride carbonique dans le bec de Bunsen [1]). Or, pour déterminer l'indice de réfraction correspondant à cette espèce de rayons, j'ai enregistré quelques spectrogrammes donnant les raies jaune et verte du mercure en même temps que le spectre du bec de Bunsen, et j'ai emprunté les indices de réfraction pour ces raies du mercure aux observations de M. Langley [2]). Pour autant qu'il s'agit du spectre visible, la courbe de dispersion calculée par M. Langley s'accorde bien avec ses observations. Pour la raie verte ($\lambda = 0{,}5461\ \mu$) et pour le centre de gravité des deux raies jaunes ($\lambda = 0{,}5780\ \mu$) sa formule

[1]) Quand le spectre contenait des raies d'émission connues ou des bandes d'absorption nettement délimitées, dont la distance au maximum de l'anhydride carbonique avait été préalablement déterminée, l'enregistrement de ce maximum devenait superflu.

[2]) S. P. Langley, *Ann. of the Astroph. Obs. of the Smiths. Inst.* I, 1900.

donne $n = 1,54745$ et $n = 1,54505$ (à 20°.) Mes spectrogrammes ont donné comme distances de ces deux raies au maximum de l'anhydride carbonique 176,1 et 160,0. Il en résulte un indice de réfraction égal à 1.52072 pour l'espèce de rayons qui est le plus fortement représentée dans la bande de l'anhydride carbonique, à la température de la flamme de Bunsen. Cette valeur s'applique, comme toutes les autres d'ailleurs, à 20° [1]). Les divers endroits du spectre peuvent être indiqués par leurs distances à ce point fixe, et on peut dresser un tableau permettant de trouver les indices de réfraction qui correspondent à ces diverses distances.

Ces indices de réfraction doivent être considérés comme des grandeurs directement observées; une comparaison entre les valeurs fournies par diverses séries d'observation permet de juger de leur précision. Il en est autrement des longueurs d'onde. Celles-ci ne sont pas directement fournies par l'expérience, mais doivent être déduites des indices de réfraction au moyen d'une formule de dispersion.

Ce sont surtout MM. Rubens [2]) et Langley [3]) qui ont fait des recherches étendues sur la dispersion du sel gemme dans la région de l'infra-rouge, et tous deux ont donné une courbe qui exprime aussi bien que possible, d'après leur observations, la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde. Malheureusement, ces deux courbes de dispersion s'écartent assez bien l'une de l'autre.

A première vue on serait tenté de donner la préférence à la courbe de M. Langley, parce que les moyens dont il disposait inspirent le plus de confiance. Mais en y regardant de près, on trouve que sa formule

---

[1]) Comme il est permis de négliger la variation de la dispersion avec la température, il est clair que dans mes observations, qui en somme revenaient à des déterminations de différences d'indices, j'étais indépendant de la température du laboratoire, pourvu qu'elle restât constante pendant toute une série de mesures. M. Julius avait trouvé 38°54′20″ (à 10°) pour l'angle de déviation du maximum de l'anhydride carbonique d'une flamme de Bunsen („Licht und Wärmestrahlung verbrannter Gase", pp. 69 à 71, 1890); et pour chaque augmentation de température d'un degré il trouvait une diminution de la déviation de 11″; cela donne donc à 20° une déviation de 38°52′20″. Comme l'angle de son prisme était de 59°53′20″, je trouve $n = 1,52069$, ce qui s'accorde suffisamment avec la valeur que j'ai trouvée.

[2]) H. Rubens, *Wied. Ann.*, 46, 529, 1892; 54, 476, 1895; 60, 724, 1897; 61, 224, 1897.

[3]) S. P. Langley, *loc. cit*

s'accorde assez mal avec ses observations dans les grandes longueurs d'onde, de sorte que j'ai cru qu'il n'y avait pas lieu de lui attribuer plus de poids qu'à celle de M. Rubens. J'y reviendrai d'ailleurs dans une note ci-après. Il ne m'a pas été possible de me faire, d'après mes propres observations, une idée de l'exactitude de ces deux formules; pour cela le nombre de points connus avec certitude dans l'infra-rouge est trop restreint. Mais pour faire cet examen je disposais de la connaissance des maxima d'émission de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau dans la flamme de Bunsen. Leurs longueurs d'onde ont été déterminées avec grande précision par M. Paschen [1]), qui se servit d'un prisme de fluorine dont il avait étudié préalablement la dispersion; il trouva comme longueurs d'onde de ces deux maxima respectivement 4,103 μ et 2,831 μ. J'ai déterminé à diverses reprises les indices de réfraction pour ces deux maxima, et il m'ont fourni, au moyen de la formule de dispersion de M. Rubens, pour la longueur d'onde des valeurs qui, eu égard à mes erreurs d'observation et celles de M. Paschen, s'accordent parfaitement avec les valeurs ci-dessus, c'est à dire ont la même deuxième décimale; tandis que la formule de M. Langley donnait des écarts de 0,05 et 0,06 μ, soit 10 fois plus forts que ne le permettait l'incertitude de mes observations.

Cependant, comme la préférence d'une des formules à l'autre n'est pas encore suffisamment justifiée, j'ai cru bien faire en communiquant dans les tables les longueurs d'onde calculées d'après les formules des deux auteurs. Ces formules ont la forme

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\mu^2 - \mu_1{}^2} - \frac{M_2}{\mu_2{}^2 - \mu^2}.$$

Suivant M. Rubens les valeurs des constantes sont:

$$b^2 = 5{,}1790\ ^{2)} \qquad \mu_1{}^2 = 0{,}01621 \qquad \mu_2{}^2 = 3149{,}3$$
$$M_1 = 0{,}018496 \qquad M_2 = 8977{,}0$$

et suivant M. Langley:

$$b^2 = 5{,}174714 \qquad \mu_1{}^2 = 0{,}015841 \qquad \mu_2{}^2 = 3145{,}695$$
$$M_1 = 0{,}0183744 \qquad M_2 = 8949{,}520.$$

---

[1]) F. Paschen, *Wied. Ann.*, 50, 409, 1893; 51, 1, 1894; 52, 209, 1894; 53, 334, 1894.

[2]) Voir la note qui fait suite à ce travail.

IV. Les résultats des observations.

Remarques générales. Comme je me proposais de rechercher des raies spectrales dont l'existence avait été niée, j'ai cru devoir donner à mon installation une sensibilité aussi grande que possible, en exposant au rayonnement la largeur entière des soudures. Par l'élargissement des fentes du collimateur et de la pile on diminue il est vrai la précision avec laquelle est déterminée la situation de la raie dans le spectre; en effet, cette raie peut alors frapper la pile dans toute une série de positions du prisme, de sorte qu'il devient difficile de juger quelle est la position dans laquelle le rayonnement maximum tombe centralement sur le prisme. Mais dans ma méthode d'enregistrement cet inconvénient n'existait pas, parce qu'une raie spectrale était indiquée par 6 points au maximum, et que la situation relative des six points permettait de lire sur le spectrogramme le point où l'intensité du rayonnement est maximum, avec une précision de $^1/_{10}$ de déplacement.

L'incertitude de la lecture est plus faible que celle qui affecte la situation de la raie dans le spectre. Car les circonstances dans lesquelles sont faits les spectrogrammes d'une même source ne sont pas absolument identiques, et en comparant entr'eux un certain nombre de spectrogrammes de l'arc du mercure, obtenus à des époques très différentes, j'ai trouvé que l'erreur moyenne d'une détermination de situation était d'environ $^2/_{10}$ de déplacement (correspondant à une rotation du prisme de 5″). Et comme un déplacement correspond à $^2/_5$ de la largeur de la pile, l'incertitude affectant la situation de la raie dans le spectre n'atteint que $^2/_{25}$ de la largeur de la pile.

L'émission des métaux alcalins. Les métaux ont été volatilisés dans l'arc électrique. J'ai employé la méthode usuelle, qui consiste à employer des charbons creux, remplis d'un sel métallique en poudre fine.

L'arc lui-même donne un spectre de bandes très compliqué, qui s'étend bien loin dans l'infra-rouge; ces bandes se résolvent en une quantité de fines raies. La pile thermo-électrique, comme d'ailleurs tout instrument d'observation basé sur l'effet calorifique du rayonnement infra-rouge, ne convient pas du tout pour l'étude d'un pareil spectre. Elle ne sépare pas les diverses raies et ne donne donc qu'une idée très grossière de la distribution de l'énergie dans le spectre. Contrairement

à ce que prétend M. Coblentz [1]), j'ai toujours trouvé dans l'arc la bande d'émission de l'anhydride carbonique, bien connue dans la flamme d'un bec de gaz; son intensité était même beaucoup plus forte que celle des autres radiations infra-rouges. Par contre, le maximum plus faible de CO^2, qui se présente dans le spectre de la flamme à 2,7 μ, était à peine sensible.

Mais ce spectre de bandes ne gêne en aucune façon l'étude des métaux volatilisés dans l'arc; car, ainsi que M. Snow [2]) l'a fait remarquer, il devient insensible si l'arc est suffisamment riche en vapeurs métalliques. Seulement le maximum de l'anhydride carbonique à 4,44 μ conserve à peu près la même intensité.

La grande difficulté dans l'examen du spectre des métaux alcalins dans l'arc électrique, c'est la variabilité de l'intensité de la source de chaleur. Car une détermination exacte de la position du maximum par des mesures d'intensité dans le voisinage de ce maximum exige que le rayonnement de la source soit resté constant. Il a donc fallu prendre des précautions particulières pour maintenir l'émission de l'arc aussi constante que possible, et pendant les observations j'ai dû me convaincre de l'existence de variations d'intensité et de la grandeur de ces variations.

Après avoir examiné les produits de diverses fabrications, j'ai fixé mon choix sur les charbons, très purs et très homogènes, que la firme Siemens & Cie à Charlottenbourg fabrique spécialement pour l'analyse spectroscopique. Ces charbons, de 14 mm. de diamètre, étaient sciés à la longueur de 8 cm. et j'y perçais un conduit central de 4 $^1/_2$ mm. Je ne les remplissais pas uniquement du sel métallique, mais d'un mélange du sel et de poudre de charbon, parce que le sel pur se volatilise trop rapidement dans l'arc, et par là irrégulièrement. Ce sont les chlorures qui se comportaient le mieux; ils m'ont été fournis assez purs par la maison Kahlbaum à Berlin.

Pour que la masse de vapeurs salines dans l'arc soit constante, il faut que le mélange de sel et de poudre de charbon soit homogène et forme un noyau assez compact. La proportion de poudre de charbon a une grande influence sur la nature du spectre, car au-delà de 1 μ l'émission continue des particules incandescentes devient très forte, et, pour que des raies d'émission pas très fortes ressortent sur ce fond, il faut qu'il y

[1]) Voir p. 109.
[2]) B. W. Snow, *Wied. Ann.*, 47, 243, 1892.

ait beaucoup de sel. Mais d'autre part une forte teneur en sel a une influence désavantageuse sur la constance de l'arc, et il fallait donc déterminer pour chaque métal en particulier la proportion la plus convenable. Malgré plusieurs tentatives, je ne suis pas parvenu a obtenir un arc constant avec le lithium, et mes essais avec les métaux alcalino-terreux sont également restés infructueux. Je ne sais à quoi devoir attribuer cette façon différente de se conduire des divers métaux.

Les deux charbons étaient placés verticalement; le charbon inférieur, le charbon positif, avait seul un noyau salin. La longueur de l'arc, réglée à la main, était maintenue à environ 8 mm. L'arc était alimenté par l'usine électrique de la ville; pendant la nuit la tension restait sensiblement constante à 225 volts. La plus grande partie de l'énergie était consommée par une résistance de $\pm 25\,\Omega$ de lampes à incandescence, mais par là des variations dans la contretension n'avaient qu'une faible influence sur l'intensité des courants, ce qui favorisait à un haut degré la constance de l'arc.

L'intensité de rayonnement de l'arc est surtout déterminée par la tension aux charbons; or la présence de vapeurs salines dans l'arc abaissait cette tension de 90 à 35, 30 et même 25 volts; cela variait avec le métal et avec la densité des vapeurs salines. La tension aux charbons était lue sur un voltmètre de précision, et pour qu'il fût possible de faire des observations utiles, il fallait que l'indication du voltmètre restât constante pendant la combustion des charbons, ou du moins variât d'une façon continue. Les différentes mesures se succédaient assez rapidement pour qu'une lente variation de l'intensité du rayonnement eût peu d'influence sur la détermination de la situation du maximum de rayonnement. Pour permettre la comparaison des intensités de rayonnement observées, je notais l'indication du voltmètre à chaque enregistrement d'écart.

L'image agrandie de l'arc, formée par un miroir métallique, était projetée sur le volet de l'écran à eau, placé devant la fente du spectromètre. La distance des charbons et la situation exacte de l'image étaient contrôlées après chaque exposition de la pile et corrigées si nécessaire. Mon ami M. F. L. Bergansius eut l'obligeance de se charger de cette partie de l'observation, qui demandait beaucoup d'attention.

Les tracés des planches IV à VII reproduisent les spectres d'émission des quatre métaux alcalins examinés. Ils ont été faits d'après un grand nombre de spectrogrammes (8 à 10 pour chaque métal); l'intensité des

diverses raies a été réduite autant que possible à la même intensité totale du rayonnement de l'arc. La dernière saillie des courbes d'intensité, commune à toutes, est le maximum d'émission de l'anhydride carbonique, correspondant à une longueur d'onde un peu plus grande que le maximum de la flamme de Bunsen; celui-ci coïncide exactement avec la première droite verticale à la gauche du réseau. Les nombres au bas du dessin donnent les indices de réfraction n et les longueurs d'onde μ. Les droites horizontales du réseau se rapportent à l'intensité du rayonnement; les nombres dont elles sont affectées donnent les écarts du galvanomètre, mesurées en millimètres sur le tambour enregistreur. Pour certaines raies très intenses j'ai réduit au dixième la partie qui tombait en dehors du dessin.

Aucun des sels métalliques n'était physiquement pur, comme le prouve déjà la présence, dans tous les spectres, de la raie D du sodium ($n = 1{,}54429$). Ce défaut de pureté rendait nécessaire un examen attentif des spectres pour juger quelles raies appartenaient au métal examiné, et qu'elles autres à une impureté.

Je donne maintenant des tableaux où sont indiqués les maxima observés dans les courbes d'intensité. Dans la première partie de l'infrarouge on retrouve des raies (simples ou doubles) déjà connues, dont les longueurs d'onde sont déjà exactement connues, en grande partie du moins [1]). Je les mentionne surtout parce qu'il y a dans cette partie du spectre des raies très intenses, qui permettent de juger du degré de pureté de la substance dans laquelle elles se présentent comme impureté, et légitiment ainsi un classement des raies dans les autres régions.

La première colonne fait connaître la distance A de la raie (ou du centre de gravité d'une raie double) au maximum de l'anhydride carbonique dans le bec de Bunsen, mesurée en déplacements du spectromètre. La deuxième colonne donne l'indice de réfraction n du sel gemme, à 20°, pour cette espèce de rayons. Dans les deux colonnes suivantes on trouve la longueur d'onde λ, calculée suivant les formules de dispersion de Langley et de Rubens; enfin la cinquième colonne donne la valeur (globale) de l'intensité I de la raie en millimètres d'écart. Les nombres placés entre parenthèses se rapportent à des traces du métal mentionné dans la dernière colonne.

[1]) H. Lehmann, *Drude's Ann.*, 5, 633, 1901.

A	*n*	λ suivant Langley	λ suivant Rubens	*I*	
		Sodium.			
155,1	1,54429	0,5893	0,5893	180	
(103,8)	(,53654)	(0,771)	(0,768)	(15)	*K*
95,5	,53529	0,819	0,816	240	
64,8	,53062	1,14	1,13	180	
58,2	,52961	1,27	1,25	15	
51,7*	,5286	1,44	1,42	5	
48,1*	,5281	1,57	1,54	5	
41,7	,52711	1,85	1,80	25	
35,3	,52613	2,21	2,16	45	
33,8	,52589	2,31	2,25	35	
25,0	,52455	2,90	2,84	20	
17,3*	,5234	3,42	3,36	5	
7,0	1,52178	4,06	4,00	10	
		Potassium.			
155,2	(1,54430)	(0,589)	(0,589)	(5)	*Na*
103,8	,53654	0,771	0,768	620	
77,4*	,5325	0,97	0,96	10	
67,0*	,5310	1,11	1,10	20	
62,7	,53030	1,18	1,17	320	
58,9	,52972	1,25	1,24	200	
49,1	,52823	1,53	1,50	95	
34,9*	,5261	2,24	2,18	5	
27,0	,52486	2,76	2,70	20	
21,5	,52401	3,14	3,08	20	
12,5	,52263	3,73	3,67	15	
7,4	1,52184	4,04	3,98	10	

A	*n*	λ suivant Langley	λ suivant Rubens	*I*	
		Rubidium.			
(154,9)	(1,54426)	(0,590)	(0,590)	(12)	*Na*
109,0	,53733	0,744	0,742	12	
101,8	,53624	0,782	0,779	450	
99,5*	,5359	0,795	0,792	300	
(95,3)*	(,5353)	(0,820)	(0,817)	(15)	*Na*
(90,3)	(,5345)	(0,856)	(0,852)	(20)	*Cs*
(85,8)	(,5338)	(0,892)	(0,888)	(18)	*Cs*
81,4*	,5332	0,93	0,92	10	
74,0	,53202	1,01	1,00	35	
66,5*	,5309	1,11	1,10	10	
(62,6)	(,5303)	(1,18)	(1,17)	(20)	*K*
55,0	,52912	1,35	1,33	200	
49,6	,52830	1,51	1,49	180	
34,3	,52597	2,28	2,22	20	
26,5	,52477	2,80	2,73	25	
7,5	1,52186	4,03	3,97	10	
		Césium.			
(155,0)	(1,54427)	(0,590)	(0,590)	(15)	*Na*
126,3	,53996	0,672	0,671	18	
119,4	,53891	0,698	0,697	12	
112,2	,53782	0,729	0,727	12	
(103,2)*	(,5365)	(0,775)	(0,773)	(20)	*K?*
97,9	,53566	0,803	0,801	40	
(95,1)*	(,5352)	(0,821)	(0,818)	(10)	*Na*
90,4	,53451	0,855	0,851	250	
85,4	,53375	0,895	0,891	200	
82,6*	,5333	0,920	0,914	75	

A	*n*	λ suivant Langley	λ suivant Rubens	*I*	
74,0	1,53202	1,01	1,00	90	
(66,0)*	(,5308)	(1,12)	(1,11)	(5)	*Na?*
(61,7)	(,5302)	(1,19)	(1,18)	(5)	*K?*
54,3	,52902	1,37	1,35	70	
50,7	,52846	1,48	1,45	80	
44,0*	,5275	1,74	1,70	5	
37,4*	,5264	2,08	2,03	5	
32,3*	,5257	2,41	2,35	5	
23,6	,52433	3,00	2,93	50	
15,9	,52315	3,51	3,45	30	
8,6	1,52203	3,97	3,91	10	

Les raies marquées d'un astérisque sont celles dont la situation n'a pas pu être déterminée avec certitude; certains spectrogrammes l'accusaient nettement, sur d'autres elle était moins nette, ou bien elles ne se présentaient que comme une sinuosité dans un des relèvements de la courbe d'intensité. Je n'ai pas pu observer toutes les fortes raies d'un métal qui se présentait comme impureté dans un autre; il y en avait qui étaient cachées par un fort relèvement de la courbe, et ce maximum était alors quelque peu élargi. C'est ainsi que dans le spectre de *Rb* on trouve la raie 1,17 μ de *K*; mais la raie la plus forte, 0,786 μ, ne se présente pas séparément, parce qu'elle est trop rapprochée de la forte raie 0,779 du rubidium.

Le fait que les spectres du rubidium et du césium présentent tous deux une raie dont la longueur d'onde est d'un micron ne résulte certainement pas de la présence d'un de ces métaux dans l'autre. Cette raie est surtout forte pour le césium; or *Rb* présente nettement des traces de *Cs*, mais les raies 0,85 μ et 0,89 μ du césium, bien que beaucoup plus fortes que la raie 1 μ, se retrouvent dans *Rb* avec une intensité beaucoup plus faible. Il se peut évidemment que cette raie appartienne à une impureté commune aux deux métaux, mais il est plus probable que les deux métaux offrent une raie de même longueur d'onde à peu près.

Les raies de la première partie du spectre infra-rouge ont été mesurées avec grande précision par M. LEHMANN sur ses épreuves photographiques. Les longueurs d'onde qu'il a données: 0,8189 pour *Na*, 0,7685 pour *K*, 0,7406, 0,7806 et 0,7950 pour *Rb* s'accordent fort bien avec les valeurs que j'ai trouvées; quant aux 9 raies de *Cs* qu'il a mesurées, si l'on tient compte de leurs intensités, on les retrouve dans les maxima de ma courbe.

Le spectre du mercure. Pour examiner le spectre infra-rouge du mercure, je me suis servi d'une lampe à arc au mercure construite d'après le modèle de M. LUMMER [1]), mais fermée par une plaque de sel gemme. Je craignais des difficultés provenant d'une condensation du mercure sur cette fenêtre, ce qui, en arrêtant en partie le rayonnement de l'arc, aurait pu devenir une cause de variabilité de l'intensité du rayonnement. Pour limiter cette condensation, j'ai placé la plaque de sel gemme à une distance assez grande (8 cm.) de l'espace réfrigérant; j'ai constaté d'ailleurs que la condensation se produit surtout sur la paroi de verre cylindrique, et que ce n'est qu'au bout de quelques heures que le sel gemme se recouvre d'un légère buée, qu'il est aisée, du reste, d'enlever en lavant au mercure même de la lampe.

La lampe fut entretenue par l'électricité de la ville, avec intercalation d'une grande résistance; elle brûla des heures durant à raison de 7 ampères et 25 volts, sans exiger de soins. La planche III donne la reproduction photographique d'un spectrogramme de l'arc du mercure; les deux premiers maxima de la courbe d'intensité appartiennent à deux raies du spectre visible: la raie verte et la raie jaune du mercure; les maxima suivants sont situés dans l'infra-rouge. Le tracé de la planche VIII a été déduit de ce spectrogramme de la façon antérieurement décrite.

Le tableau suivant fait connaître l'indice de réfraction, la longueur d'onde et l'intensité des diverses raies; ces données sont déduites d'un grand nombre d'observations. J'ai examiné plus d'une fois le spectre jusqu'à 10 μ, mais au-delà de 1,7 μ je n'ai plus trouvé d'émission.

[1]) O. LUMMER, *Zeitschr. f. Instr.*, 21, 201, 1901.

Mercure.

A	n	λ suivant LANGLEY	λ suivant RUBENS	I
176,1	1,54745	0,546	0,546	10
160,0	,54504	0,578	0,578	10
73,8	,53198	1,01	1,00	28
65,7	,53076	1,13	1,11	8
54,7	,52907	1,36	1,34	11
49,5	,52828	1,52	1,49	5
44,9	1,52759	1,70	1,66	5

Le spectre de la lampe Nernst. Pour étudier l'absorption atmosphérique, j'ai examiné quelques sources de chaleur dont le rayonnement traversait une atmosphère ordinaire, ou chargée de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. J'y reviendrai à une autre occasion. Comme type des courbes d'emission, j'ai reproduit sur la planche III le spectrogramme d'une lampe Nernst [1]) et sur la planche IX le tracé qui en résulte. On y reconnaît facilement les diverses bandes d'absorption de l'air atmosphérique, dues à sa teneur en vapeur d'eau et anhydride carbonique; les rayons ne traversaient que l'air ordinaire du laboratoire. Les interruptions de la courbe proviennent de l'interposition et de l'enlèvement de trois diaphragmes qui, placés devant le miroir S (pl. II), réduisaient le rayonnement total dans un rapport determiné.

[1]) Le plus petit modèle du commerce (95 volts, 0,25 ampères).

LA DISPERSION DU SEL GEMME

PAR

W. J. H. MOLL.

En déterminant la courbe de dispersion du sel gemme, MM. RUBENS [1]) et LANGLEY [2]) se sont servis de la formule de KETTELER [3]):

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\mu^2 - \mu_1{}^2} - \frac{M_2}{\mu_2{}^2 - \mu^2}.$$

Le principe de leur méthode de recherche était le même. Un spectre de diffraction est projeté sur la fente d'un spectromètre à prisme. Le faisceau, formé donc de rayons dont la longueur d'onde est connue, est refracté par le prisme de sel gemme. La direction du faisceau émergent est déterminée au moyen d'un radiomètre ou d'un bolomètre, et de là est déduite la déviation. Enfin l'indice de réfraction a été calculé au moyen de cette déviation et de l'angle réfringent du prisme.

Les deux observateurs ont calculé ensuite une série de valeurs pour les constantes b^2, M_1, M_2, $\mu_1{}^2$ et $\mu_2{}^2$ de la formule de dispersion de KETTELER, s'accordant aussi bien que possible avec leurs mesures. Les valeurs numériques de ces constantes sont:

suivant M. RUBENS:

$$b^2 = 5{,}1790 \qquad \mu_1{}^2 = 0{,}01621 \qquad \mu_2{}^2 = 3149{,}3$$
$$M_1 = 0{,}018496 \qquad M_2 = 8977{,}0,$$

et suivant M. LANGLEY:

$$b^2 = 5{,}174714 \qquad \mu_1{}^2 = 0{,}015841 \qquad \mu_2{}^2 = 3145{,}695$$
$$M_1 = 0{,}0183744 \qquad M_2 = 8949{,}520.$$

[1]) H. RUBENS, *Wied. Ann.*, 60, 724, 1897.

[2]) S. P. LANGLEY, *Ann. Astroph. Obs. of the Smiths. Instit.*, I, 1900.

[3]) E. KETTELER, *Wied. Ann.*, 28, 299, 1887.

Il faut évidemment que dans la partie visible du spectre il y ait également un bon accord entre l'observation et le calcul; or, dans cette région la forme de la courbe est bien simple, de sorte qu'elle peut déjà être représentée d'une manière satisfaisante par une formule à trois constantes. Mais pour les ondes de grande longueur la relation fonctionnelle entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde doit être plus compliquée.

Je reproduis aux pages 137 et 138 (tableau I) le tableau donné par M. Langley [1]) pour les grandes longueurs d'onde. Il permet de juger de l'accord entre sa formule et ses observations. J'ai y ajouté la colonne $\mu - \mu'$, dont les nombres sont déduits par interpolation graphique des valeurs de $n - n'$.

Je me crois en droit de conclure de ce tableau que l'assertion suivante de M. Langley est un peu exagérée: „The small differences between the observed and computed values of n are, it will be seen, of the same order of magnitude as the probable error of the observations"; et, eu égard surtout au petit nombre de changements de signe des écarts, je crois pouvoir douter de sa conclusion: „Hence we may accept the formule given above as representing correctly the dispersion of rock salt".

M. Rubens a donné les indices de réfraction et les longueurs d'onde avec moins de décimales que M. Langley, ce qui rend moins aisée la comparaison des résultats des deux auteurs. Le tableau II (p. 139) contient les observations de M. Rubens [2]). Les nombres de la colonne; „n' calculé" ont été calculés en 5 décimales au moyen de la formule de dispersion. Pour faciliter la comparaison avec le tableau I, j'ai reproduit de ce tableau les nombres qui se rapportent à peu près aux mêmes longueurs d'onde.

Pour des longueurs d'onde plus grandes que 6,5 μ nous ne disposons que de déterminations de M. Rubens. Le tableau II fait connaître, dans la colonne „Langley", l'indice de réfraction qui se déduit de la formule de dispersion de cet auteur, pour les longueurs d'onde observées par M. Rubens, en tenant compte d'une correction pour la température [3]).

[1]) S. P. Langley, *loc. cit.*, p. 262.

[2]) H. Rubens, *Wied. Ann.*, 61, 224, 1897. Voir aussi Kayser, Handbuch der Spectroscopie, I, 371, 1900.

[3]) En comparant les deux parties du tableau II, on voit que pour une même longueur d'onde l'indice donné par M. Rubens est toujours plus petit que celui.

Tableau I.

Wave-length μ	Observed refractive-index n	Probable error of n	Computed refractive-index n'	$n - n'$	$\mu - \mu'$
0,5893	1,544273	0,000009	1,544291	— 0,000018	+ 0,0003
,7604	36818	9	36834	— 16	+ 5
,7992	5691	20	5783	— 92	+ 37
,8424	4778	16	4780	— 2	+ 1
,8835	3952	9	3958	— 6	+ 3
,9033	3613	10	3602	+ 11	— 7
,9724	2532	11	2519	+ 13	— 10
,9916	2278	9	2257	+ 21	— 18
1,0084	2057	9	2039	+ 18	— 16
,0368	1695	10	1693	+ 2	— 2
,0540	1521	10	1497	+ 24	— 24
,0810	1234	12	1206	+ 28	— 33
,1058	0979	9	0979	± 0	± 0
,1420	0633	10	0618	+ 15	— 17
,1780	0312	9	0309	+ 3	— 4
,2016	0139	10	0120	+ 19	— 25
,2604	,529699	9	,529690	+ 9	— 14
,3126	9368	12	9350	+ 18	— 27
,4874	8452	10	8421	+ 31	— 62
,5552	8144	9	8125	+ 19	— 42
,6368	7813	9	7803	+ 10	— 25
,6848	7638	9	7628	+ 10	— 27
,7670	7377	11	7349	+ 28	— 81
2,0736	6487	9	6467	+ 20	— 72
,1824	6213	9	6193	+ 20	— 80
,2464	6058	9	6038	+ 20	— 82

Wave-length μ	Observed refractive-index n	Probable error of n	Computed refractive-index n'	$n - n'$	$\mu - \mu'$
2,3560	1,525785	0,000009	1,525778	0,000007	—0,0029
[1]) ,6505	4897	. . . .	5110 [4])	— 213 [4])	+ 985
[1]) ,8080	4566	17	4760 [4])	— 194 [4])	+ 854
[1]) ,9450	4359	. . . .	4456 [4])	— 97 [4])	+ 427
3,1104	4008	17	4084	— 76	+ 334
,2736	3712	11	3712	± 0	± 0
,3696	3481	9	3490	— 9	+ 39
,6288	2856	9	2874	— 18	+ 74
,8192	2372	10	2405	— 33	+ 132
4,1230	1564	18	1621	— 57	+ 210
[2]) ,7120	1,519789	27	1,519971	— 182	+ 620
[2]) 5,3009	7874	42	8130	— 256	+ 770
[2]) ,8900	5497	42	6093	— 596	+ 1640
[2]) 6,4790	3413	69	3825	— 412	+ 1030
13,96 [3])	,4373 [5])	. . . .	1,43653	+ 770	+0,0600
22,3 [3])	,340	. . . .	1,34000	± 0	± 0

[1]) Observations thus marked are unsatisfactory, and were not employed in the least square reduction.

[2]) Observations thus marked were weighted in consideration of their large probable errors.

[3]) The two observations thus marked are taken from results of RUBENS and TROWBRIDGE, and were not used in the least square reductions.

[4]) Ces nombres n'ont pas été communiqués par M. LANGLEY.

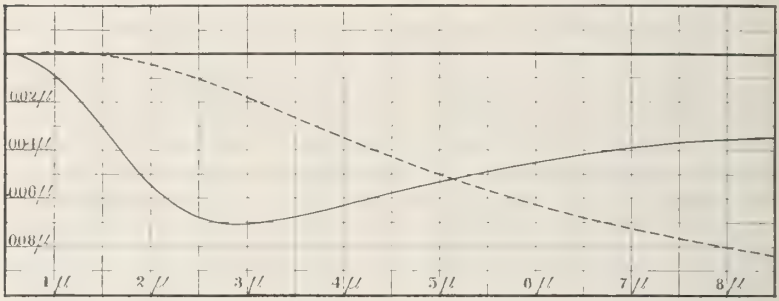
[5]) Cette valeur a été communiquée par MM. RUBENS et TROWBRIDGE dans *Wied. Ann.*, 60, p. 733. Dans *Wied. Ann.*, 61, p. 224 on trouve une rectification de cette valeur, qui doit être 1,4627. Mais le n' calculé par M. LANGLEY est également fautif, car sa formule de dispersion donne, pour $\mu = 13{,}96$, $n = 1{,}4635$. M. MARTENS a déjà attiré l'attention sur cette coïncidence. Si nous tenons compte d'une correction pour la température, la valeur correspondante de $n - n'$ devient $-0{,}000590$.

Tableau II.

Langley				Rubens			
μ	Indice observé n	Indice calculé n'	$n-n'$	μ	Indice observé n	Indice calculé n'	$n-n'$
0,5893	1,51427	1,51429	— 2	0,589	1,5141	1,51405	+ 5
,6563	4063	4065	— 2	,656	401	4040	0
,8424	3478	3478	± 0	,840	345	3450	0
1,2604	2970	2969	+ 1	1,281	291	2919	— 9
,7670	2738	2735	+ 3	,761	271	2700	+ 10
2,3560	2570	2778	+ 1	2,35	255	2542	+ 7
3,3696	2348	2349	— 1	3,34	233	2316	+ 17
4,1230	2156	2162	— 6	4,01	216	2152	+ 7
,7120	1979	1997	— 18	,65	197	1976	— 6
5,3009	1787	1813	— 26	5,22	180	1801	— 1
,8900	1550	1609	— 60	,79	159	1605	— 15
6,4790	1341	1382	— 41	6,78	121	1220	— 10
		1,51043	— 23	7,22	102	1028	— 8
		0871	— 21	,59	085	0855	— 5
		0651	— 11	8,04	064	0635	+ 5
		0319	— 19	,67	030	0303	— 3
		,49557	— 47	9,95	,4951	,49540	— 30
		8171	—121	11,88	805	8153	—103
		6328	— 58	13,96	627	6308	— 38
		4250	—150	15,89	410	4227	—127
		1606	—126	17,93	148	1581	—101
		,37366	— 16	20,57	,3735	,37337	+ 13
		1,33974	+ 56	22,3	1,3403	1,33945	+ 85

Enfin le tableau III (p. 144) permet de juger de la différence entre les nombres donnés par les courbes de dispersion des deux auteurs, pour la longueur d'onde correspondant à un même indice de réfraction; ces valeurs ont été réduites à 20°, là où c'était nécessaire. Les indices de réfraction ont été choisis de manière à se rapporter aux „déplacements" de mon spectromètre. Deux valeurs successives de l'indice de réfraction sont séparées par 10 déplacements.

L'allure de la grandeur $\mu - \mu'$, d'après le tableau III, est représentée graphiquement dans la figure ci-dessous.



La ligne pointillée se rapporte à une courbe de dispersion donnée par M. Martens [1]), établie sur ses mesures dans la partie ultra-violette du spectre, et s'accordant aussi bien que possible avec les mesures de MM. Langley et Rubens dans l'infra-rouge. Mais en effectuant le raccordement il a négligé de tenir compte de la différence de température. Bien que je trouve qu'on ne saurait accorder beaucoup d'importance à une extrapolation aussi loin en dehors des limites de l'observation, je mentionne pourtant cette formule et je la compare avec les deux autres, parce qu'on s'en est servi [2]) pour déterminer des longueurs d'onde dans l'infra-rouge.

de M. Langley. La raison en est que les deux auteurs n'ont pas fait leurs observations à la même température. Pour la raie D la différence entre les indices calculés au moyen des deux formules est 0,000226. M. Langley a soigneusement noté la température de son prisme, et ses nombres se rapportent à 20°. Pour rendre les nombres de M. Rubens comparables avec ceux-là, on doit les réduire à 20°, et pour cela on doit augmenter de 0,000226 les indices de réfraction calculés et observés. Pour ce qui regarde la formule de dispersion, l'influence de la température ne se fait sentir que sur la valeur de la constante b^2.

[1]) F. F. Martens, *Drude's Ann.*, 6, 603, 1901.

[2]) E. R. Drew, *Phys. Rev.*, 21, 122, 1905.

Tableau III.

Distance au maximum de CO^2 en déplacements	Indice de réfraction n	Longueur d'onde suivant Langley μ	Longueur d'onde suivant Rubens μ'	Différence $\mu - \mu'$
150	1,54353	0,6016	0,6015	0,0001
140	202	,6285	,6281	4
130	051	,6594	,6587	7
120	3900	,6958	,6947	11
110	749	,7390	,7372	18
100	597	,7918	,7891	27
90	445	,8580	,8540	40
80	294	,9441	,9381	60
70	142	1,061	1,052	0,009
60	2989	,232	,216	16
50	837	,499	,473	26
40	684	,937	,889	48
30	531	2,560	2,499	61
20	378	3,243	3,182	61
10	225	,880	,823	57
0	071	4,455	4,403	52
10	1917	,975	,927	48
20	763	5,449	5,405	44
30	609	,887	,846	41
40	455	6,297	6,257	40
50	300	,680	,643	37
60	145	7,044	7,008	36
70	0990	,388	,354	34
80	835	,717	,684	33
90	679	8,031	,999	32
100	1,50524	,334	8,302	0,032

Voici cette formule:

$$n^2 = m + \frac{m' \mu^2}{\mu^2 \quad \mu'^2} + \frac{m'' \mu^2}{\mu^2 \quad \mu''^2} - \frac{\mu''' \mu^2}{\mu'''^2 \quad \mu^2} - k \mu^2,$$

où

$m' = 0{,}855461$	$\mu' = 0{,}110725$	$m = 1{,}155992$
$m'' = 0{,}317791$	$\mu'' = 0{,}156320$	$k = 0{,}000309178$
$m''' = 1{,}620760$	$\mu''' = 51{,}2000$	

Pour $\mu = 0{,}5893$ elle donne $n = 1{,}544111$. Pour pouvoir faire la comparaison il faut donc apporter aux indices calculés une correction de 0,000180. L'ordonnée de la courbe pointillée fait connaître l'écart entre la formule de M. Martens et celle de M. Langley.

LONGUEURS D'ONDE DE BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION OBSERVÉES DANS L'INFRA-ROUGE.

PAR

W. H. JULIUS.

Si l'on a déterminé avec soin la situation des bandes d'émission ou d'absorption dans le spectre infra-rouge formé par un prisme de sel gemme, il reste relativement aux longueurs d'onde une incertitude qui, dans une grande partie du spectre, est plus grande que l'erreur probable de ces déterminations; cette incertitude provient de ce que pour le moment la courbe de dispersion du sel gemme n'est pas encore connue avec une exactitude suffisante.

M. W. J. H. Moll [1]) a soumis à la comparaison deux courbes de dispersion, calculées d'après la formule de Ketteler avec deux séries de constantes, l'une donnée par M. Rubens [2]), l'autre par Langley [3]). Les résultats de Langley se rapportent à la température de 20°, et M. Moll a corrigé les nombres donnés par M. Rubens, de manière à les rapporter à la même température. Tandis qu'elles sont d'accord dans le spectre visible, les deux courbes de dispersion s'écartent fort sensiblement l'une de l'autre dans tout l'infra-rouge: les longueurs d'onde correspondant à des indices de réfraction donnés sont plus petites avec les constantes de M. Rubens qu'avec celles de Langley. Ainsi p. ex. pour $\lambda = 1{,}5\ \mu$ la différence atteint $0{,}028\ \mu$; elle augmente jusqu'à $0{,}062\ \mu$ (pour $\lambda = 3\ \mu$) et puis décroît jusqu'à $0{,}032\ \mu$ (pour $\lambda = 8{,}5\ \mu$). Si d'autre part on compare les indices de réfraction qui, d'après ces deux formules, correspondent à des rayons de longueurs

[1]) W. J. H. Moll, ces *Archives*, (2), 13, 100, 1908.

[2]) H. Rubens, *Wied. Ann.*, 60, 724; 61, 224, 1897. Voir aussi Kayser, Handbuch der Spectroscopie, I, 371, 1900.

[3]) S. P. Langley, *Ann. Astroph. Obs. of the Smith. Inst.*, I, 1900.

d'onde déterminées, la différence reste à peu près constante entre $\lambda = 4\,\mu$ et $\lambda = 8{,}3\,\mu$, savoir 1,5 unités de la 4e décimale, tandis qu'elle croît de 0 à 1,5 unités dans la région comprise entre 0,6 et 4 μ.

Les appareils dont nous disposons actuellement pour l'examen de l'infra-rouge permettent de déterminer la position de maxima ou minima de rayonnement bien nets avec une précision allant bien plus loin que 1,5 unités de la 4e décimale de l'indice.

Quand de 1887 à 1891 j'examinai quelques spectres d'émission et d'absorption infra-rouges, notre connaissance de la dispersion du sel gemme se réduisait aux résultats des premières déterminations de LANGLEY [1]), qui ne s'étendaient que jusqu'à 5,3 μ. Comme une grande partie de mon travail se rapportait à des ondes plus longues, j'ai tout simplement publié mes résultats dans la forme donnée par l'observation directe, c. à d. en écarts galvanométriques et angles de déviation minima, réduits à la température de 10°. Comme l'angle réfringent du prisme était également connu, les indices de réfraction du sel gemme, pour des ondes correspondant aux minima observés, étaient donc donnés implicitement.

Afin d'arriver à une estimation grossière des longueurs d'onde, j'avais prolongé en ligne droite la courbe de dispersion de LANGLEY, mais sous toutes réserves. Les longueurs d'onde ainsi lues sur la courbe prolongée, bien que je ne leur eus pas attribué beaucoup de poids [2]), ont cependant été adoptées par quelques auteurs [3]), qui les ont citées comme des résultats de mes recherches, avec la remarque, faite incidemment, qu'elles sont inexactes, comme fondées sur une extrapolation

[1]) S. P. LANGLEY, *Phil. Mag.*, août 1886.

[2]) Voir „Bolometrisch onderzoek van absorptie-spectra", *Verhandelingen der Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, vol. I, n°. 1, p. 8 (1892), ou la traduction allemande dans: Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, 1893, p. 235, où j'ai dit clairement que je considérais l'extrapolation de la courbe de dispersion de LANGLEY comme fort incertaine, et que les tableaux contenaient les données directes de l'observation (angles de déviation minima), parce que je ne désirais pas lier inséparablement mes résultats à une incorrection possible de la courbe de dispersion. Il paraît que ce passage n'a pas été remarqué par M. W. W. COBLENTZ, car dans son travail: „Investigations of Infra-red Spectra", publié par la Carnegie Inst. à Washington, 1905, il dit à la p. 135, à propos du prolongement en ligne droite de la courbe de dispersion de LANGLEY: „JULIUS, with apparently less hesitation, has applied this extrapolation to his work".

[3]) WINKELMANN, Handbuch der Physik; KAYSER, Handbuch der Spectroscopie; CHWOLSON, Lehrbuch der Physik.

fausse. Mais il est clair que cette inexactitude n'affecte en rien la précision avec laquelle la position des bandes dans le spectre prismatique a été déterminée. Comme j'ai des raisons de croire que l'appareil spectroscopique et l'appareil pour la mesure du rayonnement calorifique, employés dans mes expériences, n'étaient pas moins bons que ceux employés par plusieurs autres observateurs de spectres infra-rouges (DONATH, PUCCIANTI, IKLÉ, COBLENTZ, NICHOLS, RUBENS et ASCHKINASS, et d'autres encore), mes résultats ont conservé toute leur valeur comme première contribution à notre connaissance des spectres examinés.

Voilà pourquoi j'ai cru qu'il serait utile de publier encore une fois les principaux résultats auxquels je suis arrivé à cette époque [1]), mais en mentionnant maintenant les indices de réfraction, tels qu'ils résultent de mes observations, et en ajoutant les longueurs d'onde, telles qu'on les déduit des formules de dispersion de RUBENS et LANGLEY, de publication plus récente.

La situation des bandes dans l'infra-rouge a été déterminé par rapport à celle des raies *D* d'une flamme de Bunsen, colorée au chlorure de sodium. Mais ces raies étaient trop faibles pour être indiquées par le bolomètre; et le passage de l'observation visuelle des raies *D* à l'observation bolométrique des radiations infra-rouges donna lieu à une incertitude dans la détermination des situations relatives, incertitude qui fut encore accrue par la nécessité de déplacer le bolomètre le long de l'axe optique d'une lentille de sel gemme, à cause de la variabilité du foyer en passant des rayons visibles aux rayons invisibles. C'est surtout dans la partie de l'étude, décrite à la page 69 de „Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase", que je me suis donné beaucoup de peine pour réduire cette source d'erreur. Là je trouvai le maximum de CO^2 pour une flamme de Bunsen à un minimum de déviation de 38°54′20″, l'angle de réfraction du prisme étant de 59°53′20″ et la température 10°. On déduit de là $n = 1{,}52103$. Si la température avait été de 20°, la déviation aurait été plus petite de 1′50″, donnant comme indice de réfraction $n = 1{,}52069$.

Si nous considérons cette valeur comme exacte, les angles de déviation minima que j'ai communiqués dans mon premier travail (ces

[1]) Recherches bolométriques dans le spectre infra-rouge. Ces *Archives*, 22, 310 à 383, 1888.

Die Licht und Wärmestrahlung verbrannter Gase, Berlin, Simion, 1890.

Bolometrisch onderzoek van absorptiespectra, *loc. cit.*

Archives, 22) et aux pages 47 à 68 de „Die Licht- und Wärmestrahlung", sont trop petits d'environ 3′, à cause d'une erreur instrumentale. Dans „Bolometrisch onderzoek van absorptiespectra" la déviation du maximum de CO^2 a été trouvée égale à 38°52′40″ au lieu de 38°54′20″; 1′ de cette différence résulte du fait que l'angle réfringent du prisme employé alors était plus petit que celui de l'autre de 1′; les 40″ restantes provenaient seules d'une erreur instrumentale.

J'ai appliqué maintenant les corrections qui résultent de cette révision, et j'ai calculé les indices de réfraction pour 20°, la température à laquelle se rapportent les courbes de dispersion comparées entr'elles par M. Moll. Pour trouver les longueurs d'onde qui correspondent aux indices, j'ai profité des tables développées que M. Moll construisit pour son propre usage, et qu'il eut l'obligeance de mettre à ma disposition.

Spectre d'émission de	Indices de réfraction pour les maxima (Temp. 20°)	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de Rubens	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de Langley	Intensité [1])
Flamme d'un bec de Bunsen	1,5268	$1,90_5$	$1,95_3$	0,5
	1,5247 H^2O	2.76_9	$2,83_1$	3—5
	1,52069 CO^2	$4,41_0$	$4,46_2$	10
Flamme de l'oxyde de carbone ou du cyanogène	1,52445 CO^2	$2,88_3$	2.94_7	1
	1,52069 CO^2	$4,41_0$	$4,46_2$	10
Flamme de l'hydrogène	1,5247 H^2O	2,77	2,83	10
	1,5176	5,41	5,46	2
Flamme lumineuse du gaz d'éclairage	1,5270 C	1,84	1,89	[2])
	1,5247 H^2O	2,77	2,83	[2])
	1,5207 CO^2	4,41	4,46	[2])
Hydr. brûlant dans le chl.	1,5226 HCl	3,68	3,74	
Flamme du soufre	1,5093 SO^2	7,49	7,52	
Flamme du sulfure de carbone	1,5247	2,77	2,83	1
	1,5207 CO^2	4,41	4,46	10
	1,5125 $COS(?)$	6,76	6,80	3—0 [2])
	1,5093 SO^2	7,49	7,52	2—3 [2])

[1]) Dans chaque spectre l'intensité du plus fort maximum est représentée par 10. La lettre *n* après le nombre indiquant l'intensité signifie que la bande était assez nette.

[2]) L'intensité relative de ces bandes varie considérablement d'un endroit de la flamme à un autre.

Spectre d'absorption de	Indices de réfraction pour les maxima (Temp. 20°)	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de RUBENS	de LANGLEY	Intensité
C (diamant)	1,5238	3,18	3,24	
	1,5202	4,58	4,63	10
	1,5183	5,20	5,25	
	1,5088 etc.[1])	7,59	7,62	10
H^2O	1,5287	1,41	1,43	1
	1,5265	2,01	2,06	1
	1,5236	3,25	3,31	9 *n*
	1,5194	4,85	4,90	
	1,5146	6,24	6,28	
CS^2	1,5203	4,55	4,60	6 *n*
	1,5129	6,67	6,71	10
SCl^2	1,5219	3,96	4,02	1
	1,5163	5,78	5,82	1
	1,5090	7,55	7,58	7 *n*
	1,5049	8,36	8,39	1
	1,5020	8,90	8,93	1
	1,4992	9,41	9,44	8 *n*
	1,4942	10,28	10,31	10
PCl^3	1,5221	3,88	3,94	0,5
	1,5082	7,72	7,75	10 *n*
	1,5030	8,73	8,76	0,5
	1,4944	10,25	10,28	10
$SiCl^4$	1,5172	5,53	5,57	6 *n*
	1,5154	6,03	6,07	1

[1]) Cet „etc." signifie que la bande est le commencement d'une région étendue où l'absorption est forte.

Spectre d'absorption de	Indices de réfraction pour les maxima (Temp. 20°)	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de Rubens	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de Langley	Intensité
$SiCl^4$ (suite)	1,5058	8,19	8,22	10 *n*
	1,5014	9,02	9,05	10
	1,4974	9,73	9,76	10
$SiHCl^3$	1,5234	3,34	3,40	0,5
	1,5173	5,50	5,54	1 *n*
	1,5058	8,19	8,22	3
	1,5014	9,02	9,05	10
	1,4974	9,73	9,76	3
CCl^4	1,5137	6,47	6,51	9 *n*
	1,5058	8,19	8,22	10 *n*
	1,4942	10,28	10,31	5 *n*
$CHCl^3$	1,5234	3,34	3,40	3
	1,5131	6,62	6,66	3 *n*
	1,5115	6,99	7,03	4
	1,5058	8,19	8,22	10
	1,4980	9,62	9,65	7
$CHBr^3$	1,5235	3,30	3,36	3 *n*
	1,5207	4,40	4,45	3 *n*
	1,5164	5,76	5,80	4 *n*
	1,5116	6,97	7,01	3
	1,5083	8,19	8,22	7 *n*
	1,5024	8,83	8,86	10
	1,4992	9,41	9,44	6
C^6H^6	1,5259	2,25	2,31	1
	1,5236	3,25	3,31	4 *n*
	1,5211	4,26	4,31	1
	1,5173	5,50	5,54	6 *n*

Spectre d'absorption de	Indices de réfraction pour les maxima (Temp. 20°)	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de RUBENS	de LANGLEY	Intensité
C^6H^6 (suite).....	1,5128	6,69	6,73	10 *n*
	1,5107	7,18	7,21	3 *n*
	1,5088	7,59	7,62	1
	1,5060	8,15	8.18	2
	1,5039	8,56	8,59	7
$(C^3H^7)^2$.....	1,5259	2,25	2,31	2
	1,5230	3,51	3,57	7 *n*
	1,5154	6,03	6,07	1
	1,5118	6,93	6.96	10 *n* [1])
	1,5097	7,40	7,43	6
	1,5068	7,99	8,02	4
	1,5032	8,69	8,72	6 *n*
	1,4980	9,63	9,66	5
	1,4942	10,28	10,31	5
CH^3OH.....	1,5259	2,25	2,31	1
	1.5229	3,56	3,62	10
	1,5194	4,85	4,90	2 *n*
	1.5145 etc.	6,27	6,31	10
C^2H^5OH.....	1,5259	2,25	2,31	1
	1,5229	3,56	3,62	10
	1,5183	5,20	5,25	2 *n*
	1,5154	6,03	6,07	2
	1,5126 etc.	6,74	6,78	10
C^3H^7OH.....	1,5230	3,51	3,57	10
	1,5152	6,09	6,13	3
	1,5126 etc.	6,74	6,78	10
C^4H^9OH (normal)	1,5230	3,51	3,57	10

[1]) Nettement limitée du côté des petites longueurs d'onde seulement.

Spectre d'absorption de	Indices de réfraction pour les maxima (Temp. 20°)	Longueurs d'onde d'après la courbe de dispersion de RUBENS	de LANGLEY	Intensité
C^4H^9OH (normal)	1,5162	5,81	5,85	3
	1,5126 etc.	6,74	6,78	10
C^4H^9OH (iso)	1,5230	3,51	3,57	10
	1,5192	4,92	4,97	1
	1,5154	6,03	6,07	2
	1,5126 etc.	6,74	6,78	10
$C^5H^{11}OH$	1,5230	3,51	3,57	10
	1,5192	4,92	4,97	1
	1,5154	6,03	6,07	3
	1,5126 etc.	6,74	6,78	10
$(C^2H^5)^2O$	1,5327	$0,95_3$	$0,95_8$	1
	1,5293	1,30	1,32	1
	1,5259	2,25	2,31	2
	1,5230	3,51	3,57	8 *n*
	1,5183	5,20	5,25	3 *n*
	1,5164	5,76	5,80	1
	1,5116	6,97	7,01	10
	1,5099	7,35	7,39	4
	1,5078	7,80	7,83	4 *n*
	1,5045 etc.	8,44	8,47	10
C^2H^5SH.	1,5256	2,38	2,44	1
	1,5230	3,51	3,57	5
	1,5221	3,88	3,94	3
	1,5183	5,20	5,25	1
	1,5162	5,81	5,85	1
	1,5115	6,99	7,03	10
	1,5074	7,88	7,91	10
	1,5001	9,25	9,28	8
	1,4936	10,39	10,42	9

SUR LA NATURE ET LES CAUSES DE LA MALADIE DES TACHES EN COURONNE CHEZ LA POMME DE TERRE,

PAR

N. H. SWELLENGREBEL.

Mémoire couronné par la Société Hollandaise des Sciences à Harlem.

—

1. Introduction.

La maladie de la pomme de terre que l'on appelle „kringerigheid" ou „vlekkerigheid" en Hollande et „Eisenfleckigkeit" en Allemagne est peu connue jusqu'ici; mais, vu l'extension qu'elle commence à prendre dans ces derniers temps, elle menace de devenir un véritable danger. Il était donc à désirer qu'on se rendît exactement compte de son origine et des circonstances dans lesquelles elle se présente, et, sur la proposition de M. le Prof. Ritzema Bos, la Société Hollandaise des Sciences en fit le sujet d'une question de concours.

Ainsi que je viens de le dire, cette maladie n'est pas bien connue, et cela particulièrement pour la raison suivante. Autrefois cette maladie était souvent confondue avec d'autres, surtout la putréfaction causée par le Phytophtora et la putréfaction sèche („Trockenfäule") des pommes de terre. M. Wehmer (14—16) doute, et avec raison, de l'exactitude de cette supposition que rien ne justifie, mais pas plus qu'un autre il n'établit de distinction bien nette entre les diverses maladies de la pomme de terre. Il distingue bien la putréfaction ordinaire et les taches brunes („Braunfleckigkeit"), mais il range néanmoins ces dernières sous la rubrique des „Kartoffelfäule". Il pense que la „Braunfleckigkeit" peut être la cause des putréfactions, sèche et humide („Trocken- und Nassfäule"), qu'il a si minutieusement décrites. A cause de la définition peu précise des taches brunes, il n'est pas aisé d'établir si dans l'ouvrage de Wehmer il est question des taches en couronne; cela n'est pas probable, mais la possibilité n'est pas exclue, que de temps en temps on a donné, dans la bibliographie, le nom de „Braunfleckigkeit" à la véritable „kringerigheid".

Le préjudice causé par la maladie est très grand. La valeur commerciale des pommes de terre malades est pour ainsi dire nulle; on ne peut plus les utiliser que comme nourriture pour les porcs. La bibliographie relative à cette maladie est très restreinte. Les auteurs qui l'on traitée se contentent d'en décrire les symptomes et de donner quelques indications au sujet de son étiologie probable. Voici quelle est l'idée que nous en donnent les travaux de MM. le Prof. Ritzema Bos (10—12), le Prof. Adolf Mayer (9), Frank (2—4) et Jensen (6).

La maladie se présente sous l'aspect de taches brunes dans la chair du tubercule. Le plus souvent ces taches sont disposées en cercle, correspondant aux faisceaux vasculaires; de là le nom de la maladie. A l'examen microscopique on reconnaît que le protoplasme des cellules dans les taches est devenu brun en partie ou en totalité. Autour des foyers s'est formée parfois une couche subéreuse, comme autour d'une blessure. Le plus souvent les endroits malades n'ont aucun rapport avec des blessures etc., mais ils paraissent être en relation avec les faisceaux vasculaires. M. Ritzema Bos constata un brunissage des stolons, qui se propageait par les stolons dans le tubercule même. Il n'est pas encore établi avec certitude que la maladie est héréditaire. M. Ritzema Bos mentionne quelques expériences qu'il a entreprises à ce sujet, et qui ont donné un résultat positif; cependant, il met en garde contre une exagération de la valeur de ces expériences, parce que les descendants des pommes de terre de contrôle (saines) présentaient aussi une coloration brunâtre assez suspecte de leur système vasculaire. M. Frank soutient formellement que la maladie n'est pas héréditaire.

Au sujet de l'étiologie on est encore dans l'incertitude. Tous les auteurs sont unanimes à déclarer que dans les parties malades ils n'ont pu découvrir ni bactéries, ni moisissures Dans une pomme de terre qui commençait déjà à présenter des cavernes, M. le Prof. Ritzema Bos trouva, à côté des bacilles ordinaires de la pomme de terre, le Bacillus prodigiosus; mais, comme il y avait déjà formation de cavernes, on ne pouvait plus considérer le tubercule comme typique pour les taches en couronne. M. Hj. Jensen pense que la maladie pourrait bien être occasionnée par un organisme ultramicroscope, et il compare la maladie des taches en couronne à la maladie de la mosaïque chez le tabac, la stomatite aphteuse et la péripneumonie des bovidés. Comme la maladie se présente le plus souvent dans des terrains pauvres en chaux, et que la chaux constitue à un certain point de vue un moyen prophylactique,

M. le Prof. ADOLF MAYER tient pour possible que la maladie doive son origine à une autoïntoxication, résultant d'une neutralisation insuffisante de l'acide oxalique. M. FRANK est d'avis que la maladie n'est pas parasitaire, mais dans un travail plus récent il en paraît moins convaincu.

Dans la bibliographie il est question de quelques facteurs qui paraissent favorables au développement de la maladie. Parmi eux on doit citer en premier lieu le manque de chaux; puis la maladie paraît être plus fréquente sur un sol sablonneux sec, fortement amendé, que dans un terrain humide.

Ces faits constituent toutes nos connaissances actuelles relatives aux taches en couronne. On peut en conclure qu'à proprement parler nous ne savons pas beaucoup plus que l'anatomie pathologique de la maladie; au sujet de son étiologie on ne peut faire que des conjectures. C'est pourquoi j'ai cru bien faire en reprenant la question à l'origine, afin de voir si un examen minutieux des phénomènes anatomo-pathologiques ne jetterait pas quelque lumière sur cette étiologie encore si obscure.

Mais avant de passer à la description de mes propres recherches, je mentionnerai encore une deuxième maladie de la pomme de terre, dont on présume qu'elle a des rapports génétiques avec les taches en couronne, notamment la formation de cavernes dans la pomme de terre. M. RITZEMA BOS a vu des degrés de „kringerigheid" où des fissures se formaient dans de très grandes taches, par une contraction des cellules. Il pense que ces fissures pouvaient être le commencement des grandes cavités que l'on trouve parfois dans les pommes de terre et dont les parois sont souvent tapissées de moisissures et de végétations bactériennes. Pour le moment je ne fais que mentionner cette maladie, pour compléter cet aperçu, mais j'y reviendrai en détail à la fin de ce travail.

---

2. ANATOMIE PATHOLOGIQUE DES TACHES EN COURONNE.

Par l'intermédiaire de M. le Prof. RITZEMA BOS, que je tiens à remercier ici pour son obligeance, j'ai reçu de MM. J. A. SLEMPKES, à Schaarsbergen, B. VAN KRIMPEN, chef du cours d'agriculture à Lochem, et B. HENKEL, à Ruinerwold, quelques envois de pommes de terre malades, en partie coupées, en parties intactes. De Lochem je reçus des „Rouges d'Allemagne" (Duitsche roode), des autres endroits des

„Eigenheimers". D'autre part je reçus, également par l'entremise de M. Ritzema Bos, un envoi de pommes de terre saines (Eigenheimers et Rouges d'Allemagne), venant de la propriété „'t Spijk" à Wageningen, pour les soumettre à des expériences d'inoculation que je décrirai plus tard.

J'ai employé les exemplaires coupés des „Eigenheimers" et des „Rouges d'Allemagne" pour étudier l'anatomie pathologique des taches en couronne. J'ai examiné en tout 36 Eigenheimers et 29 Rouges d'Allemagne. Chaque pomme de terre servit à faire plusieurs coupes, afin de voir si toutes les parties des foyers de la maladie, qui avaient parfois une très grande extension, avaient le même aspect.

Ainsi que je l'ai déjà dit dans l'aperçu bibliographique, la maladie est caractérisée macroscopiquement par des taches brunes. Mais ces taches ne sont pas nécessairement toujours disposées en cercle. Il en est bien souvent ainsi pour les Eigenheimers, pour lesquels c'est la règle peut-on dire (bien que même chez ces pommes de terre là il y ait des irrégularités, consistant en ce que le centre du cercle est occupé par une nouvelle tache, tout à fait séparée des autres). Mais pour les Rouges d'Allemagne ce n'est presque jamais le cas; là on trouve généralement une grande tache centrale, ou bien les taches sont irrégulièrement distribuées. Et pourtant je ne crois pas qu'on a le droit de parler de deux maladies différentes; car les images microscopiques fournies par les Eigenheimers et les Rouges d'Allemagne sont absolument identiques. Il est probable que ces deux variétés de pommes de terre réagissent d'une façon différente sur la même cause de maladie, par une faible différence dans la structure des tubercules. Quoi qu'il en soit, il n'est pas permis de considérer la disposition des taches en cercle comme un caractère typique de la maladie.

Tandis que chez les Rouges d'Allemagne on ne peut trouver aucun rapport de situation entre les taches et la surface du tubercule, les foyers de la maladie étant entièrement isolés dans le tissu, un pareil rapport existe souvent chez les Eigenheimers. En découpant en tranches un tubercule malade et suivant ainsi le foyer de maladie dans toute son étendue, j'ai reconnu souvent que ce foyer aboutit quelque part à la surface. C'est ce que prouve clairement le schéma d'une pareille pomme de terre malade (pl. XIV, fig. 17). Mais on ne doit pas attacher trop d'importance à cette observation, car le phénomène ne se présente que chez les Eigenheimers et non chez les Rouges d'Alle-

magne (du moins à en juger d'après les matériaux dont je disposais). [1])

Voici l'image que j'ai obtenue par l'examen microscopique de coupes de foyers de maladies, faites aussi bien sur des Eigenheimers que sur des Rouges d'Allemagne. Dans les premiers stades les parois des cellules qui entourent les cavités cellulaires commencent à brunir; les cavités elles-mêmes sont remplies d'une masse granuleuse foncée, où l'on ne distingue pas d'organismes. La coloration brune de la paroi s'étend à toute la cellule. La paroi devient plus épaisse et prend un aspect caractéristique; elle se couvre notamment de stries longitudinales plus ou moins nettes et au centre se forme une moelle granuleuse de teinte plus foncée. Quand la maladie est arrivée à ce degré, la paroi brunie commence à empiéter sur la cavité cellulaire. La paroi forme des excroissances qui enveloppent les grains de fécule d'une mince couverture hyaline, devenant brune à son tour. Ces diverses enveloppes des grains de fécule se fusionnent pour former un réseau remplissant la cavité cellulaire; le plasma pris dans ses mailles brunit et meurt. Par l'épaississement de la couverture des grains de fécule, la cellule prend petit à petit l'aspect d'une masse brune englobant des grains de fécule (pl. X, fig. 1). C'est ce qui explique peut-être les rapports des premiers observateurs, d'après lesquels la maladie serait caractérisée par une coloration brune du protoplasme. Cette supposition gagne en probabilité par l'observation suivante. Vu l'épaisseur anormale de la paroi brunie, il arrive aisément qu'en faisant des coupes minces on arrache une portion de cette paroi, ou bien que la coupe n'atteint la cellule que très superficiellement, de façon à enlever une partie de la paroi supérieure. Dans les deux cas on voit une cellule à contenu brun, qui dans le second cas paraît remplir la cellule en partie seulement. Il est assez compréhensible que dans ces circonstances on croit avoir affaire à un plasma partiellement ou totalement coloré en brun. Je crois que c'est de cette façon que l'on doit interprêter les observations de M. Frank et d'autres. Il n'est évidemment pas impossible que les premiers auteurs aient décrit comme „kringerigheid" une autre maladie que celle que j'ai étudiée; mais cela est fort peu probable, car celle que j'ai étudiée présentait tous les caractères macroscopiques des taches en couronne.

Le mal n'affecte pas toujours la cellule toute entière; il n'y a parfois

---

[1]) La disposition des taches dans cette maladie offre une ressemblance remarquable avec celle des taches de la „Trockenringfäule", étudiée en détail par M. le Dr. Volkart à Zürich (*Schweizer. Landwirtsch. Zeitschr.* 1907).

qu'une partie malade, le reste étant parfaitement sain, et alors la partie saine s'isole de la partie malade par une barrière de cellules, dont je parlerai plus tard.

On peut fort bien isoler la paroi cellulaire avec ses excroissances, en dissolvant les grains de fécule et la cellulose par l'acide sulfurique concentré. Il reste alors un squelette qui représente la paroi cellulaire pathologiquement transformée (pl. XIII, fig. 10).

Dans ce développement extraordinaire de la paroi cellulaire, les grains de fécule ne subissent pas de transformation notable. Le protoplasme est refoulé petit à petit et la cellule meurt. On ne voit ni moisissures, ni bactéries. Même en colorant les coupes suivant la méthode de R. Pfeiffer, qui sert à découvrir des bactéries dans un tissu, je n'ai pas trouvé de parasites. Il se pourrait pourtant qu'il y en eût des traces dans la masse brune des espaces intercellulaires.

Ces transformations morphologiques de la paroi cellulaire sont accompagnées de modifications chimiques. La coloration brune doit notamment être attribuée à une subérification de la paroi cellulaire et des enveloppes des grains de fécule qui envahissent la cavité cellulaire. C'est pour établir ce fait que j'ai soumis les parois cellulaires transformées à diverses réactions du suber. Dans l'acide chromique à 20 % il n'y a pas dissolution à froid, mais bien à chaud. L'acide sulfurique concentré est sans action. Traités au chlorate de potassium et à l'acide nitrique concentré, les parois cellulaires offrent la réaction très caractéristique de l'acide cérique. Dans une lessive concentrée de potasse les parois se colorent en jaune, et dans la lessive bouillante elles se dissolvent, quoique lentement. Il y a pourtant quelques réactions différentes de celles du suber. La teinture d'alcanna ne colore pas les parois, pas plus que le Soudan III, pas même si l'on suit le conseil de M. Küster, de bouillir dans la glycérine après l'action de la matière colorante. Je ferai remarquer en passant que les parois des cellules barrière, dont je parlerai tantôt, sont colorées au contraire pas ces deux matières. Ainsi donc, bien que la paroi cellulaire pathologiquement transformée ne soit pas composée de suber typique, on peut dire qu'elle est formée d'une substance voisine.

Tout autour des foyers infestés, le tissu sain réagit par la formation d'un tissu subéreux traumatique typique. Par une formation de parois traversant les cellules parenchymateuses environnantes, des cellules plates prennent naissance, entièrement semblables aux cellules subé-

reuses ordinaires, et dont les parois offrent toutes les réactions du suber, même la coloration à l'alcanna et au Soudan III. L'époque à laquelle ces cellules, que dans la suite j'appellerai tout simplement „cellules barrière", se forment est très variable; parfois même elles ne se forment pas du tout. Il arrive fréquemment qu'un foyer de maladie qui vient de se former est déjà entouré de pareilles cellules. On distingue alors la cavité intercellulaire, remplie d'une masse granuleuse, où se rejoignent quelques parties de parois cellulaires devenues brunes. Les cellules qui se touchent en ce point ont déjà formé chacune une série de cellules barrière (pl. X, fig. 4). Le plus souvent, du moins dans des circonstances normales, l'isolement ne se produit pas aussi vite, et l'on voit alors que les cellules barrière enveloppent des foyers bien plus étendus. Dans des cas très graves, la barrière ne paraît pas suffisante pour enrayer l'extension de la maladie, qui passe au-delà des parois des cellules barrière et infiltre donc ces parois (pl. X, figg. 1 et 3). Il est probable que l'extension plus ou moins grande de la maladie dépend à un haut degré de la rapidité avec laquelle les cellules barrière se forment, et leur formation dépend à son tour de la constitution physiologique de la pomme de terre. Telle variété de pomme de terre donnera naissance à des cellules barrière plus tôt que telle autre; une pomme de terre malade, ou se trouvant dans des conditions défavorables, le fera moins vite qu'un tubercule tout à fait sain, ou se trouvant dans de bonnes conditions. Il semble aussi que la circonscription d'un petit foyer malade a plus de chance d'arrêter les progrès de la maladie que l'isolement d'un foyer étendu; dans la barrière d'un vaste foyer on constate assez souvent une infiltration, tandis que cela n'est jamais le cas pour les barrières autour de petits foyers.

Si l'on examine au microscope une tache brune d'une pomme de terre malade, on voit que cette tache ne se compose pas d'un seul grand foyer, mais d'un grand nombre de petits foyers absolument indépendants les uns des autres, chacun avec sa propre barrière de cellules subéreuses. Comme tous ces foyers sont réunis dans une partie déterminée de la pomme de terre, on reçoit l'impression que l'une ou l'autre matière infectieuse a pénétré dans la pomme de terre, et a produit la maladie simultanément en divers endroits très rapprochés.

Ce n'est que quand les taches sont placées en rond que l'on peut parfois trouver quelque rapport entre le tissu malade et les faisceaux vasculaires. On voit alors que les faisceaux vasculaires sont remplis d'une

masse brune sur une certaine étendue. Le tissu environnant présente alors des taches. Il n'est pas rare non plus de voir que le faisceau vasculaire a un aspect absolument normal, mais est entouré d'un tissu malade. Mais chez les Eigenheimers j'ai parfois observé le contraire: le faisceau vasculaire contenant une substance brune était entouré d'un tissu parfaitement sain.

Je n'ai jamais observé de relation pareille entre les faisceaux et les taches chez les Rouges d'Allemagne; on doit donc bien se garder de tenir les faisceaux vasculaires pour les canaux par lesquels se propage toujours le principe morbide (la substance infectieuse, comme je l'appellerai tout court).

Les phénomènes morbides que je viens de décrire caractérisent en général la maladie des taches en couronne. Il y a un seul écart que j'ai observé de temps en temps, savoir l'absence, ou du moins le développement très peu avancé des végétations subéreuses enveloppant les grains de fécule; cet écart se présente surtout dans les foyers de maladie qui commencent à se développer et à l'intérieur de très grands foyers. Mais, comme on trouve aussi des taches typiques dans la même pomme de terre, je crois que ces formes peu typiques doivent également être considérées comme appartenant à la véritable „kringerigheid" (pl. XIV fig. 11).

Dans la bibliographie relative aux maladies de la pomme de terre je n'ai trouvé nulle part quelque mention des modifications pathologiques remarquables de la paroi cellulaire, dont je viens de parler, et que l'on pourrait appeler une „métaplasie subérifiante". Du moins ce phénomène est rare dans la phytopathologie (voir VERSCHAFFELT 22). D'un côté il rappelle le phénomène tout à fait normal de l'enveloppement de cristaux par une pellicule de cellulose, mais on ne peut pas l'identifier avec ce dernier, parce que celui-ci n'est pas pathologique; il fait songer d'autre part à l'enkystement de corps étrangers par de la cellulose. Ici aussi l'analogie n'est pas grande, de sorte que pour le moment je ne saurais indiquer dans la phytopathologie un seul phénomène qui soit analogue à l'enveloppement de corps appartenant à la cellule par la paroi cellulaire chimiquement transformée [1]).

[1]) On connaît une subérification pathologique par suite de traumatisme (rhizomes et pétioles de fougères) ou d'un séjour dans l'eau. Mais il ne paraît pas se produire dans ces circonstances un développement extraordinaire de la paroi cellulaire (CONSTANTIN 18, 19; SAUVAGEAU 20).

3. Conservation des pommes de terre malades.

On s'est déjà demandé si la maladie peut encore s'étendre après que les pommes de terre ont été déterrées. M. Ritzema Bos dit que pendant l'hiver la maladie peut s'étendre dans les caves ou dans des fosses. Par contre, M. Frank affirme que les pommes de terre malades se conservent parfaitement, de sorte que le mal ne s'étendrait pas, ou du moins s'étendrait fort peu.

Afin d'étudier cette question, qui n'est pas sans intérêt pour la pratique, j'ai fait quelques expériences à ce sujet.

Quelques pommes de terre d'un envoi d'Eigenheimers malades furent ouvertes, moyennant les précautions d'asepsie que je décrirai tantôt, afin de s'assurer si réellement les pommes de terre étaient malades, et, si oui, quel était le degré de développement de la maladie; puis elles furent refermées et la plaie fut recouverte de collodion. Cette opération eut lieu le 13 et le 23 juin 1905. Le 16 septembre 1905, c. à d. au bout de trois mois, les pommes de terre furent rouvertes, après avoir séjourné pendant tout ce temps dans une chambre fraîche et obscure. Les taches malades ne s'étaient pas étendues et il ne s'en était pas formé de nouvelles.

Comme dans cette série d'expériences les pommes de terre n'avaient pas été conservées pendant l'hiver, que ces expériences ne se rattachent donc pas directement à la pratique et que l'on pourrait objecter encore que leur durée n'était pas assez longue, j'ai fait encore une deuxième série d'expériences, dans laquelle les pommes de terre furent traitées de la même façon et conservées de fin septembre 1905 à fin mars 1906 (donc plus de 5 mois). Mais dans cette épreuve je ne pus pas non plus constater un progrès de la maladie.

Les expériences que je viens de mentionner semblent donc prouver que la maladie ne continue pas à s'étendre après que les pommes de terre ont été rétirées du sol. Du reste, les pommes de terre malades ne se distinguent des pommes de terre saines par aucun caractère extérieur; ainsi p. ex. elles émettent leurs jets tout aussi vite que les dernières.

4. Phénomènes résultant d'une blessure stérile des pommes de terre.

Dans le cours des recherches entreprises pour tacher de faire la lumière sur l'étiologie encore si obscure de la maladie des taches en couronne, il y avait souvent lieu de se demander comment le tissu de la pomme de terre réagit sur des blessures faites par des instruments stérilisés.

On connaît suffisamment les expériences qui s'y rapportent, et dans lesquelles on enfonçait dans la pomme de terre des aiguilles et des tubes capillaires, qu'on laissait ensuite dans la blessure. Mais ce qu'on connaît moins ce sont les transformations qui se produisent dans le tissu voisin de la plaie. Et cela n'est pas étonnant, puisqu'on portait surtout l'attention sur la formation du suber traumatique, et qu'on accordait peu d'intérêt au tissu entourant immédiatement la blessure, parce qu'on le considérait comme mourant ou déjà mort. Et cependant c'est précisément dans cette zone voisine de la plaie que se manifestent des changements très remarquables, et qui deviennent doublement importants si on les compare aux symptomes de la maladie des taches en couronne.

Afin d'éviter toutes les influences concomitantes d'empoisonnement par des composés de cuivre ou d'infection par des bactéries ou des moisissures, je produisis les blessures dans la pomme de terre au moyen d'un lancet d'acier rougi et refroidi.

Comme objets d'épreuve je choisis de jeunes pommes de terre des dunes (déterrées en juin), des pommes de terre des dunes plus vieilles, des Eigenheimers et des Rouges d'Allemagne, tous sains. Chaque pomme de terre fut piquée en deux ou trois endroits, et la blessure fut fermée au moyen de collodion; cette dernière mesure fut parfois négligée, ce qui ne modifia en rien le résultat de l'expérience. Afin d'exclure toute possibilité d'infection, l'endroit où la blessure serait faite fut préalablement lavé à l'alcool absolu, puis au sublimé et enfin encore une fois à l'alcool absolu.

Les pommes de terre ainsi traitées furent placées pendant un temps plus ou moins long dans une chambre à température ordinaire. Après quelques jours ou quelques semaines, parfois même après 3 mois, elles furent ouvertes et examinées. A l'oeil nu la blessure présentait l'aspect habituel. Tout près du trou fait par le lancet s'était formée une

paroi brune et coriace, qui entourait toute la cavité et n'adhérait que faiblement au tissu normal, de façon qu'on pouvait l'en détacher aisément. Tout autour de cette poche brun foncé il y avait une zone, formée d'un tissu qui ne se distinguait du tissu normal que par une teinte plus foncée, et ne présentait plus la couleur blanche caractéristique du tissu contenant la fécule. Extérieurement à cette zone le tissu était absolument normal.

A l'examen microscopique on reconnaissait que la couche foncée extérieure au tissu bruni était formée de cellules subéreuses qui, par leur structure et leur situation, correspondaient tout à fait avec les cellules barrière dont j'ai parlé à propos de l'anatomie pathologique des taches en couronne. En enlevant le sac brun tapissant la cavité obtenue par traumatisme, on emportait en même temps le tissu subéreux, qui se déchirait là où il continait au tissu normal. Le tissu brun avait une épaisseur de deux à trois couches de cellules. Tandis que les cellules de la couche extérieure étaient endommagées, celles plus rapprochées du centre étaient encore intactes, mais toutes étaient déjà mortes. Les parois de ces cellules étaient devenues brunes et épaisses, et avaient empiété sur la cavité cellulaire, où les grains de fécule étaient pris dans un réseau de lamelles subéreuses, tout comme cela se présente dans les taches; cela devenait très net quand on enlevait la fécule et la cellulose par l'acide sulfurique concentré. Les parois brunes présentaient les mêmes réactions que celles des cellules dans les taches. Bref, le tissu traumatique ne se distinguait en rien du tissu des taches (pl. XV fig. 18).

La réaction particulière du tissu fortement endommagé qui entoure directement la plaie ne doit pas être considérée comme une simple transformation qui s'est produite après la mort, un phénomène de dessèchement ou quelque chose de ce genre. Elle est certainement une manifestation du protoplasme, pathologiquement modifié il est vrai, mais vivant encore, bien que dans l'état de nécrobiose. C'est ce que prouve l'expérience suivante: Une pomme de terre fut coupée en deux, une moitié fut exposée a l'air libre, l'autre fut placée pendant 15 minutes dans un stérilisateur à vapeur, chauffée à 100° et puis exposée également à l'air libre. Au bout de quelque temps la surface de section de la moitié non chauffée s'était recouverte d'une pellicule grise ressemblant à du cuir; la section de la moitié chauffée était restée blanche et s'était racornie. L'examen microscopique apprit que la pellicule grise de la moitié vivante était constituée par le tissu caractéristique des taches,

tandis que la surface de section de la moitié morte ne présentait rien de semblable.

J'ai cru bien faire en insistant un peu sur ces phénomènes, produits par une simple blessure stérile, parce que, dans les épreuves d'infection à faire plus tard, ils pouvaient induire en erreur; on pourrait parfois s'imaginer avoir obtenu des résultats positifs dans l'une ou l'autre épreuve d'infection, alors qu'en réalité on n'avait affaire qu'à un tissu traumatique ordinaire. Ces phénomènes peuvent d'ailleurs contribuer à éclaircir la question de l'étiologie de la maladie des taches en couronne. Ces blessures ont entraîné en effet la maladie en ce sens, qu'elles ont donné lieu à la formation du tissu morbide caractéristique. Je sais bien que par là la question de l'étiologie n'est pas encore tranchée, parce qu'il n'est pas fort probable que de pareilles blessures aient été la cause de la maladie, 1°. parce qu'on ne se figure pas bien comment ces blessures se seraient produites au sein du tissu et 2°. parce que dans les foyers malades on ne trouvait jamais trace de blessure, pas même dans les plus grands. Et pourtant il n'est pas impossible que les deux phénomènes aient une cause commune. Dans les expériences de traumatisme on entame une série de cellules qui meurent. Mais elle ne meurent pas immédiatement, ce que l'on reconnaît à ceci, qu'elles peuvent subir des modifications très considérables de la structure de leur paroi, et les expériences décrites ci-dessus prouvent que ces modifications ne se produisent que si le protoplasme est encore vivant. Mais il est évident que les phénomènes vitaux sont troublés dans ces cellules endommagées, de sorte qu'il se peut fort bien qu'il s'y amasse des produits de désassimilation toxiques, qui d'ordinaire sont régulièrement neutralisés. Ce sont sans doute ces produits qui sont la cause de la métaplasie de la paroi des cellules blessées. Après la mort de cette couche extérieure de cellules il se peut que ces produits pénètrent par diffusion dans d'autres cellules, qu'elles empoisonnent, et qui deviennent par là elles-mêmes nécrobiotiques et réagissent par une métaplasie subéreuse de la paroi cellulaire. On peut fort bien se figurer que de semblables facteurs sont actifs dans la formation des taches, que là aussi il y a une intoxication, soit par des produits de désassimilation vénéneux des cellules elles-mêmes, soit par des matières du même genre excrétées par des organismes étrangers, qui ont pénétré dans la pomme de terre.

Avant de finir l'examen de ce tissu traumatique je désire attirer encore une fois l'attention sur cette particularité, déjà mentionnée en

passant, que les cellules atteintes par la blessure ne meurent pas immédiatement, mais continuent à vivre encore assez longtemps pour permettre à la métaplasie de la paroi de se produire. Ce fait donne une idée de la résistance relativement grande de ces cellules. Il serait intéressant de répéter ces expériences avec d'autres plantes ou organes végétaux, afin de voir si ceux-là aussi manifestent de pareilles transformations avant leur mort. Pour autant que je sache, on ne s'est pas encore occupé de ces phénomènes [1]. Tout récemment M. O. Appel (1) publia un travail sur ce sujet. Et déjà avant lui M. Kny (7) avait fait remarquer que, quand on blesse une pomme de terre, les parois des cellules exposées à l'air se subérifient. M. Appel fit la même remarque et examina le phénomène de plus près. Il reconnut que dans une enceinte fraîche et humide les parois de quatre couches cellulaires en moyenne se subérifient; mais il n'observa pas les végétations singulières, enveloppant les grains de fécule, que je vis dans les Eigenheimers, les „Muisjes" et les pommes de terre des dunes. Outre cette subérification de la paroi, il constata la formation caractéristique de cellules subéreuses traumatiques. Dans une atmosphère sèche et chaude cette subérification n'avait pas lieu, du moins pas d'une façon aussi superficielle, mais bien en profondeur (jusqu'a la 20° couche de cellules), çà et là autour des espaces intercellulaires. M. Appel constata la disparition simultanée de la fécule, et crut qu'elle était employée pour former le suber. Tel ne peut pas être le cas pour mes pommes de terre, où précisément les grains de fécule sont enfermés. M. Appel croit devoir attribuer l'absence de subérification dans une atmosphère sèche et chaude à une dessiccation trop rapide des couches cellulaires extérieures, qui empêche l'air de pénétrer plus profondément dans le tissu. Mais cet air pourrait pénétrer dans les espaces intercellulaires et produire au sein du tissu de faibles réactions subéreuses. M. Appel tient la présence de l'air pour indispensable pour la subérification. Je ne m'arrêterai pas plus longuement à ses assertions, mais je tiens à dire cependant que je ne crois pas que son explication de la formation subéreuse anormale soit tout à fait exacte. En effet, si par la dessiccation rapide des cellules supérieures l'air n'a plus libre accès dans le tissu, il est fort probable que les espaces intercellulaires sont contractés et bouchés,

[1]) M. le Prof. Verschaffelt a décrit depuis des transformations analogues qu'il observa dans les bulbes de Zephyranthes, Sprekelia et Hymenocallis (22).

au point de ne plus donner non plus passage à l'air. Aussi l'explication suivante de la formation anormale de suber me paraît-elle plus plausible. Le dessèchement fait que le nombre de cellules qui meurt est plus grand que d'ordinaire, et cette mort survient si rapidement chez les cellules superficielles qu'elles n'ont pas le temps de se subérifier; les produits de décomposition résultant de l'autolyse des cellules se propagent par diffusion à travers les espaces intercellulaires et produisent dans la profondeur de la masse une réaction subérifiante. L'air n'aurait pas d'influence ou aurait tout au plus une influence secondaire. Je ne suis pas parvenu à produire la subérification anormale par un simple changement dans l'état hygrométrique ambiant, mais j'ai bien pu empêcher la formation normale du suber. A cet effet je coupai des pommes de terre en deux, et de chaque tubercule je plaçai une moitié dans un endroit frais et humide et l'autre moitié dans un exsiccateur. Conformément aux résultats de M. Appel, les fragments exposés à une atmosphère sèche ne présentèrent pas de subérification, ou du moins fort peu. Mais je ne trouvai pas non plus de suber autour des cavités intercellulaires dans la profondeur. Il se peut que cet écart doive être expliqué par le fait que dans ces circonstances toutes les espèces de pommes de terre ne se comportent pas de la même façon, car M. Appel se servit d'autres espèces que moi, notamment de pommes de terre „Dakers".

---

5. L'étiologie de la maladie des taches.

Ainsi que je l'ai dit dans l'introduction, l'étiologie de la maladie des taches en couronne est encore assez obscure. On savait qu'il est impossible de provoquer expérimentalement la maladie dans le tissu d'une pomme de terre saine par la transplantation d'un foyer morbide, et, comme un simple examen microscopique n'avait pas fait découvrir d'organismes, beaucoup d'auteurs ont cru que la maladie était due à des influences non-parasitaires.

M. Wehmer cite une maladie des pommes de terre, à laquelle il donne le nom de „Braunfleckigkeit". Il ne dit rien de l'étiologie de cette maladie, et se contente d'avancer qu'il n'est pas impossible qu'elle soit la cause de la „Trockenfäule" et de la „Nassfäule" bien connues. Dans un travail plus récent il dit qu'il y a deux sortes de taches brunes;

les unes sont produites par Fusarium Solani, mais pour les autres il n'a pas trouvé de parasite. Cette „Braunfleckigkeit" ne peut en aucun cas être identifiée avec notre „kringerigheid", car les symptomes mentionnés par M. WEHMER ne s'accordent pas du tout avec ceux de cette dernière maladie (il n'est pas question chez lui de subérification, et il y a e. a. dissolution de la fécule). Dans une autre note, M. WEHMER rapporte qu'il a pu produire les taches brunes en empêchant l'accès de l'air, et que cette maladie sévit surtout sur une argile lourde et dans des années humides. Il résulte de ces descriptions antérieures que ceci encore n'est pas la maladie des taches en couronne. Ces travaux ne nous donnent donc aucun renseignement au sujet de l'étiologie de cette maladie. J'ai fait pourtant dans ce sens quelques recherches, afin de voir si, malgré la différence morphologique, il n'y aurait pas quelque rapport entre les taches brunes et les taches en couronne. J'ai fait dans ce but les expériences suivantes.

Quelques nouvelles pommes de terre des dunes furent ouvertes par un procédé aseptique que je décrirai plus loin, et elles furent plongées pendant 5 heures dans une solution diluée d'ammoniaque. Puis elles furent retirées de la solution, lavées, et mises pendant 24 heures dans une solution à 1 % de maltose, après quoi j'y inoculai le Bac. Megatherium, dont le rôle dans l'étiologie de la maladie sera décrit en détail. L'inoculation fut pratiquée de la manière suivante. J'enlevais au moyen d'un scalpel stérilisé un morceau du tissu de la pomme de terre, et dans le creux ainsi formé je versais une solution nutritive de gélatine où j'introduisais le bacille. De cette manière la pomme de terre se trouvait dans des conditions très désavantageuses, le bacille dans des conditions très avantageuses au contraire. Aussi les conséquences ne tardèrent-elles pas à se manifester. Tandis que (comme nous le verrons plus tard) une simple inoculation de Bac. Megatherium produit tout au plus une réaction subéreuse, correspondant à un commencement de taches et bien distincte des symptomes traumatiques, dans la méthode d'inoculation en question la modification du tissu est bien plus profonde. Tout autour de l'endroit où l'inoculation avait été faite, le tissu était gris et entièrement macéré: le Bac. Megatherium se trouvait en grandes quantités entre les cellules; le tissu y était typiquement „nassfaul"; il y avait d'ailleurs dans la pomme de terre des parties qui passaient graduellement au tissu macéré. Ces parties ressemblaient fort au tissu „braunfleckig" de M. WEHMER. Le tissu y était de consistance normale,

mais coloré en brun. Au microscope on n'y voyait pas beaucoup de changements. Il y avait moins de fécule dans les cellules, dont les parois étaient un peu plus épaisses que d'habitude. S'il est permis d'appeler ces parties „braunfleckig" (dans le sens donné par M. Wehmer à ce mot), et il me semble que rien ne s'y oppose, il y a une relation directe entre cette forme de maladie et la putréfaction humide, et sous ce rapport je puis donc confirmer l'assertion de M. Wehmer.

En même temps il est clair que „Braunfleckigkeit" et „Eisenfleckigkeit" ne sont pas des affections identiques, mais qu'elles sont cependant en relation étroite. Je reviendrai sur cette relation en parlant de la formation des cavernes.

Avant de décrire mes propres recherches relatives à l'étiologie de la maladie des taches en couronne, il me reste encore à parler du travail de M. le Prof. Dr. Adolf Mayer, qui voudrait (ainsi que je l'ai dit dans l'introduction) ramener la maladie à une autoïntoxication par l'acide oxalique, à cause d'un manque de chaux; pour défendre cette assertion il s'appuie sur une diminution de la teneur en chaux et une augmentation de la teneur en acide oxalique des pommes de terre malades. Mais ce n'est pas là un phénomène spécifique pour les taches. Dans la maladie nématodique de la betterave à sucre, M. Stoklasa (13) vit aussi la teneur en chaux diminuer et la teneur en acide oxalique augmenter. Il me semble donc assez risqué de bâtir une théorie de la formation des taches sur un pareil symptome, qui n'est pas même spécifique. En parlant des expériences d'inoculation, je reviendrai encore sur le rôle de l'acide oxalique.

Ainsi que je l'ai déjà dit, pas plus que mes prédécesseurs je n'ai pu découvrir de parasite dans le tissu normal des taches. Mais, comme cela n'excluait pas la possibilité de leur présence (p. ex. sous forme de spores), et que dans la pathologie on a souvent rencontré la preuve du danger qu'il y a à vouloir tirer des conclusions quant à la présence ou l'absence de parasites d'un simple examen microscopique, j'ai porté des morceaux de foyers morbides sur des substratums nourriciers convenables. A cet effet je nettoyais à la brosse, dans une lessive, une pomme de terre probablement malade, et je la lavais ensuite au sublimé. Puis, au moyen d'un couteau rougi, je brûlais un anneau tout autour de la pomme de terre, et dans la zone ainsi stérilisée je pratiquais la coupe à l'aide d'un couteau flambé. Si la pomme de terre était réellement tachée,

j'enlevais au moyen d'un scalpel stérilisé un foyer malade, que je déposais sur une tranche de pomme de terre, placée dans une cuvette de Pétri, et qui avait été préalablement stérilisée par une exposition, pendant trois jours consécutifs, à un courant de vapeur. Il est clair que par ce procédé toute infection venant de l'extérieur était exclue, et que, si des germes se développaient sur la tranche de pomme de terre, ces germes pouvaient être considérés comme la vraie flore du foyer de la maladie.

Ces expériences furent faites avec des Eigenheimers et des Rouges d'Allemagne. Je trouvai que les foyers de la maladie ne sont pas du tout stériles, mais possèdent une flore assez constante, qui ne peut toutefois se composer que de spores, comme le prouve l'examen microscopique direct. J'ai trouvé principalement trois espèces de parasites:

1°. Un bâtonnet court et gros, mobile, formant des spores; par sa croissance particulière sur la pomme de terre, où il forme des colonies lobées, jaunes, farineuses, j'ai pu l'identifier immédiatement avec le Bacillus Megatherium DE BARY.

2°. Un bâtonnet long et mince, mobile, formant des spores, donnant sur la pomme de terre un dépôt crépu, d'un blanc sale, ce qui le caractérisait, avec ses caractères morphologiques, comme Bacillus vulgatus MIGULA.

3°. Un petit bâtonnet mince, formant des spores. Il forme sur la pomme de terre un blanc réseau, de sorte qu'il semble que nous ayons affaire ici au Bacillus mesentericus L. et N.

Dans tous les cas il résulte de ces recherches que nous n'avons pas affaire à des parasites spécifiques. Ces trois bactéries sont des saprophytes assez inoffensifs; seul le Bac. vulgatus peut, suivant M. VAN HALL (5), devenir nuisible à une température un peu élevée. Mais, comme cela n'a lieu que vers 30°, c'est sans importance pour l'étiologie des taches en couronne. Le Bac. Megatherium se rencontre sur les plantes et dans le sol; il est très commun. Le Bac. vulgatus et le Bac. mesentericus sont des bacilles spécifiques de la pomme de terre; on les trouve souvent comme impuretés sur des plaques de pomme de terre qui servent de terrain de culture pour des microorganismes et ont été insuffisamment stérilisées; on pourrait donc croire ici aussi à des impuretés, si je n'avais pas pris tant de précautions. Dans l'ensemble ce résultat était fort peu encourageant pour continuer dans cette voie; mais, vu la faible énergie qui caractérise le développement de la maladie, qui d'ailleurs ne nuit pas beaucoup à la plante elle-même, il ne me parais-

sait pas impossible qu'un ectocommensal, inoffensif dans les conditions ordinaires, fût devenu un endoparasite par des circonstances inconnues.

Pour tâcher de donner plus d'appui à cette hypothèse, j'ai fait des expériences d'inoculation avec les trois bacilles, sur des pommes de terre jeunes et vieilles. La première série d'épreuves dura de juin et juillet jusqu'à fin septembre 1905, donc environ trois mois. Je me servis de pommes de terre des dunes („muisjes"), qui sont arrachées très tôt et ont une mince pelure.

Voici quel a été le procédé d'inoculation pour la première série. La pomme de terre fut bien lavée à l'eau de savon, puis passée à l'alcool absolu, puis au sublimé et enfin de nouveau à l'alcool. La pomme de terre fut ouverte alors avec les mêmes précautions que j'observai dans l'enlèvement d'un morceau du tissu malade (voir ci-dessus); mais je ne détachai pas complètement les deux morceaux. La pomme de terre fut alors infectée d'un des bacilles précités au milieu de la surface ainsi mise à nu, puis elle fut refermée et la section complètement fermée au moyen de collodion. Les pommes de terre ainsi traitées furent placées dans une chambre obscure, à la température ordinaire. Dans le tableau suivant je donne un aperçu des résultats obtenus dans cette première série d'expériences.

Espèce de pomme de terre	Marque	Bacille inoculé	Durée de l'épreuve	Résultat
Eigenheimer	*F*	Bac. Megatherium	15 jours	0
„	*H*	„ „	3 mois	0
Muisje	*I*	„ „	„ „	1
„	*L* [2])	„ „	17 jours	3
„	*M*	„ „	„ „	0
„	*N*	„ „	„ „	0
„	*Q*	Bac. mesentericus	2 1/2 mois	0
„	*S*	Bac. Megatherium	2 „	1
„	*T*	„ „	„ „	2
„	*U*	Bac. mesentericus	„ „	0
„	*V* [3])	„ „	2 1/2 „	3
„	*W* [1])	Bac. vulgatus	„ „	3
„	*X*	„ „	2 „	1

[1]) Voir fig. 21, [2]) voir fig. 22 et [3]) voir fig. 23; pl. XVI.

0	signifie:	pas d'autre résultat que les symptomes traumatiques ordinaires.
1	„	en dehors des symptomes traumatiques un tissu tacheté nettement accusé, mais peu étendu.
2	„	la zone malade est un peu plus large.
3	„	la zone malade est très étendue.

Ainsi donc, chez les pommes de terre *F*, *H*, *M*, *N* et *Q* on ne remarquait, en dehors des symptomes traumatiques déjà traités, aucun effet de l'inoculation. Si nous n'avions pas connu d'avance ces symptomes, nous aurions pu croire à un résultat positif; on voit par là combien l'étude préliminaire des effets d'une blessure stérile était nécessaire.

On pourrait peut-être penser qu'il était difficile de distinguer une inoculation à résultat positif d'une autre restée sans résultat, surtout si les symptomes traumatiques dans cette dernière étaient assez étendus. Il n'en est rien pourtant. Ainsi que je l'ai dit plus haut, le tissu qui se forme autour d'une blessure stérile s'entoure d'une couche de cellules barrière, et derrière cette couche le tissu reste absolument normal. Tel n'est pas le cas pour une pomme de terre devenue malade par inoculation. Là aussi on voit que la blessure est entourée de la couche ordinaire de cellules à végétations subéreuses, et enveloppée par les cellules barrière. Mais le tissu situé en arrière n'est plus normal; il a subi des modifications pathologiques caractéristiques, par lesquelles il est devenu typiquement „kringerig". Les parois entourant les espaces intercellulaires sont devenues brunes, épaissies et subérifiées, comme le prouvent les réactions chimiques, absolument identiques à celles des parois cellulaires des pommes de terre tachetées; la subérification s'est étendue à partir des centres d'infection sur toutes les parois voisines, et bien souvent on constate l'emprisonnement typique des grains de fécule (figg. 4 à 7), bien que ce dernier phénomène ne soit pas général dans la maladie provoquée expérimentalement. Le tissu sain entourant les centres d'infection réagit fortement par la formation de cellules barrière. On voit que cette description s'accorde parfaitement avec le commencement de la maladie naturelle. Une expérience à resultat positif est directement reconnaissable à l'oeil nu. Tandis que dans l'inoculation stérile on ne voit autour de la blessure qu'une couche brune, derrière laquelle les cellules barrière forment une couche grisâtre, dans la subérification expérimentale on voit derrière cette couche sombre une tache gris brun,

plus ou moins étendue. Cette tache n'est pas nécessairement limitée à la moitié de pomme de terre dans laquelle la piqûre a été pratiquée; elle peut s'étendre aux parties situées de l'autre côté de la section, comme c'était le cas pour les pommes de terre *V*, *W* et *L*. Voilà bien une preuve que la réaction du tissu est indépendante de la blessure elle-même, car le fait que le tissu devenait malade juste en face de la piqûre, et pas ailleurs, prouve bien que la formation du tissu malade dans l'autre moitié n'était pas la conséquence de dommages résultant du sectionnement de la pomme de terre. L'étendue du tissu malade n'était pas aussi grande dans toutes les épreuves à résultat positif que dans les cas des pommes de terre *V*, *W* et *L*; chez les pommes de terre marquées 1 et 2 ce tissu se bornait à une bordure extérieure aux cellules barrière. L'épreuve positive se distinguait toujours essentiellement des piqûres stériles par les caractères mentionnés ci-dessus, bien que j'eus fait, pour le contrôle, plusieurs inoculations stériles exactement dans les mêmes conditions. Je ne suis pas parvenu à pousser la subérification expérimentale plus loin que ce stade de commencement. Le tissu environnant réagissait avec beaucoup trop d'énergie, et partout où le suber se formait, le foyer malade était emprisonné par des cellules barrière, ainsi que les figg. 19 et 20 le montrent nettement. La réaction était tellement énergique, que l'espace intercellulaire d'où partait la subérification était déjà entièrement enkysté avant que la maladie avait eu le temps de se communiquer aux parois voisines. Il en résultait que dans le tissu attaqué étaient répandus un grand nombre de petits foyers enkystés. Il n'était pas question d'infiltration à travers la barrière, comme cela se présente assez souvent dans la maladie naturelle. Dans le tissu malade il était impossible de retrouver les bactéries au microscope, ce qui est de nouveau d'accord avec ce que nous avons dit à propos des taches naturelles. Malgré cette faible étendue de la subérification, les changements morphologiques et chimiques que les parois des cellules attaquées subissent dans cette subérification expérimentale rendent probable l'identité de cette forme de maladie et de la maladie naturelle des taches en couronne; c'est pourquoi je donnerai dans la suite le nom de „maladie expérimentale des taches" à cette forme de subérification.

Je puis passer rapidement sur la deuxième série d'expériences d'inoculation, faite avec des pommes de terre des dunes, des Eigenheimers et des Rouges d'Allemagne (tous échantillons qui avaient été arrachés

tard), parce que cette série ne donna que très peu de résultats positifs, bien moins que la première, qui donna 53,8 % d'inoculations à résultat positif. En général les méthodes suivies dans cette seconde série furent les mêmes que dans la première, mais l'inoculation fut pratiquée d'une façon un peu différente. La pomme de terre ne fut notamment pas ouverte, mais la piqûre fut faite extérieurement; l'endroit où l'inoculation aurait lieu fut d'abord bien lavé à l'alcool et au savon, puis brûlé au moyen d'un scalpel rougi. La blessure fut fermée au collodion. Les pommes de terre ainsi traitées furent placées dans des conditions très différentes; quelques-unes furent exposées à une température de 15° à 16°, d'autres à 20 ou 21°; il y en eut dont la blessure n'était pas recouverte de collodion, mais restait en contact avec l'air. Sur 50 pommes de terre inoculées il n'y en eut que deux dont l'inoculation (Bac. Megatherium) donna des résultats positifs. Chez toutes les symptomes traumatiques étaient bien développés, non seulement chez celles où la blessure était protégée contre l'exsiccation par une couche de collodion, mais encore chez celles où la blessure était découverte, même quand elles étaient exposées dans une chambre chauffée. Dans l'inoculation de contrôle avec une aiguille stérile, il n'y avait pas non plus à constater une attaque progressive du tissu.

Outre ces deux séries d'inoculations, j'en ai fait une troisième encore, afin d'examiner s'il était possible de transmettre la maladie à des pommes de terre saines, par transplantation directe de foyers infectés. A cet effet j'enlevai le foyer à une pomme de terre, de la façon décrite dans les expériences de culture; j'enlevai de même un morceau de même grandeur au tissu sain de la pomme de terre à infecter, et j'introduisis dans la cavité ainsi formée le morceau malade. La pomme de terre ainsi préparée fut refermée (elle avait notamment été sectionnée comme dans la première série d'expériences inoculatoires), et la plaie fut fermée au moyen de collodion. Ces expériences de transplantation n'eurent pas de résultat favorable; une seule des pommes de terre ainsi traitées devint nettement malade; chez toutes les autres je ne constatai, en dehors des symptomes traumatiques, aucune modification pathologique.

J'ai tâché ensuite de provoquer expérimentalement la maladie par une simple action chimique. J'ai employé à cet effet l'acide oxalique, conformément à l'hypothèse de M. Ad. Mayer. Les pommes de terre furent coupées en deux et la section fut imbibée d'une solution stérile,

isosmotique d'acide oxalique (isosmotique pour éviter que le tissu ne fût altéré par des phénomènes plasmolytiques). Les pommes de terre ainsi traitées furent refermées de la façon ordinaire, au moyen de collodion. Au bout de deux mois il n'y avait pas trace d'action sur le tissu, sauf évidemment les symptomes ordinaires. Vu ce résultat, il me paraît donc peu probable que la maladie doive être attribuée à une neutralisation insuffisante de l'acide oxalique. Mais il se peut fort bien que cette circonstance place la pomme de terre dans des conditions désavantageuses, surtout si le tubercule est jeune, et favorise ainsi l'infection. L'infection par le Bac. Megatherium d'une pomme de terre traitée à l'acide oxalique donna un résultat positif, bien que la maladie ne prît pas grande extension. Mais cette expérience ne prouve pas grand' chose, puisque j'ai obtenu des résultats positifs par des inoculations sans intoxication par l'acide oxalique.

Pour examiner de plus près cette question, qui me paraissait de la plus haute importance pour l'étiologie de la maladie, j'ai fait de mai à fin septembre 1906 une quatrième série d'expériences d'inoculation, afin de voir s'il était possible de provoquer expérimentalement la maladie, à un degré plus fort que je ne l'avais obtenu jusqu'ici, en affaiblissant les pommes de terre de diverses manières, et inversement en plaçant le bacille dans des conditions aussi avantageuses que possible. Dans le cours de cette étude je constatai qu'il était très difficile d'affaiblir la pomme de terre au point que la maladie des taches se présentait sans que le tubercule fût atteint d'affections plus graves. Je ne suis pas parvenu à saisir exactement ce degré d'affaiblissement, de sorte que le but, poursuivi dans cette 4e série d'épreuves, ne fut pas atteint. Mais cette série me donna des résultats importants à un autre point de vue, de sorte que je crois devoir les décrire ici in extenso.

Le 22 mai 1906 je pris en tout 12 pommes de terre des dunes nouvelles et je les marquai *I* à *VI*. De ces pommes de terre les échantillons *A*, *B* et *C* furent traités à l'ammoniaque, puis placés pendant 24 heures dans une solution de maltose, ainsi que je l'ai dit à la page 165, où il était question des mêmes pommes de terre. Elles furent infectées par Bac. Megatherium de la façon décrite à la même page 165.

D, *E* et *F* furent placés pendant 5 heures dans une solution d'acide oxalique, puis pendant 24 heures dans une solution de maltose à 1 %. L'inoculation du Bac. Megatherium fut faite comme ci-devant.

G et *L* furent mis pendant 24 heures dans une solution à 1 % de maltose. J'y inoculai un mélange de Bac. Megatherium et de Fusarium Solani, qui est comme on sait la cause de la „Trockenfäule" des pommes de terre (WEHMER). La méthode d'inoculation était la même que précédemment.

H et *I* furent mis pendant 24 heures dans une solution à 1 % de maltose. Inoculation de Bac. Megatherium comme ci-devant.

Enfin *K* et *M* servirent de contrôle. J'y inoculai Bac. Megatherium de la même façon que dans la première série d'expériences.

J'ai déjà décrit à la page 165 le résultat de l'inoculation des pommes de terre *A*, *B* et *C*. J'ai indiqué au même endroit le rapport qui existe (au point de vue de l'étiologie) entre la maladie des taches en couronne et la putréfaction humide. Cette relation fut rendue probable par le fait, que la pomme de terre infectée par Bac. Megatherium prend la maladie des taches quand elle n'est pas affaiblie, tandis que quand elle est affaiblie elle tombe en putréfaction humide.

Sur les pommes de terre *D*, *E* et *F* l'intoxication par l'acide oxalique n'eut pas plus d'effet que sur celles de la troisième série, ce qui n'est pas à l'avantage de la théorie de M. AD. MAYER. Cependant il reste encore la possibilité que l'action de l'acide oxalique serait autre sur les jeunes tubercules, non encore mûrs, que sur les tubercules complètement développés, et qu'elle favoriserait l'infection des jeunes. Je n'ai plus eu l'occasion de poursuivre mes expériences dans ce sens, de sorte que je ne puis me prononcer à ce sujet. Chez les pommes de terre *D* et *E* il n'y avait pas trace de maladie expérimentale; chez *F* il y avait un tissu malade assez étendu, mais pas plus étendu que dans le cas des inoculations à résultat positif de la première série; le résultat positif ne doit donc pas, dans le cas actuel, être attribué à l'action de l'acide oxalique.

L'inoculation des pommes de terre *G* et *L* donna des résultats très curieux. Je les avais infectées non seulement avec Bac. Megatherium mais encore avec Fusarium Solani. Au bout de deux mois elles étaient devenues partiellement brunes et toutes ratatinées. Cependant le tissu n'était pas macéré et avait conservé sa consistance normale. Sur la pelure s'étaient développés de grands coussins de hyphes, sur lesquels le champignon formait les conidies caractéristiques. Dans le tissu on voyait aussi des hyphes, mais pas de véritables foyers mycotiques. Les parois cellulaires de la moitié où avait été pratiquée la piqûre inoculatoire

étaient toutes subérifiées; en certains endroits elles étaient épaissies, mais ces épaississements étaient généralement limités aux régions voisines des espaces intercellulaires, tout comme dans la maladie des taches expérimentales. Mais au lieu que les parties des parois cellulaires comprises entre les endroits subérifiés et les endroits épaissis étaient encore constituées par de la cellulose, ainsi que cela se présente dans la dernière maladie, dans le cas actuel ces parties étaient subérifiées sans être épaissies. Il ne se formait pas de cellules barrière. Bien souvent on pouvait observer une formation irrégulière d'une paroi subéreuse dans la cavité cellulaire, mais cela ne ressemblait en rien à l'enkystement de la fécule dans les cellules normalement malades (pl. XI, fig. 2). Cet emprisonnement des grains de fécule ne s'observait que çà et là, d'une façon tout à fait locale. La moitié qui n'avait pas été inoculée était normale, sauf dans la région en face de la piqûre, où le tissu présentait d'une façon typique la maladie des taches.

Ce tissu subérifié offre quelque ressemblance avec le tissu malade typique; mais les différences font qu'il n'est pas permis, à mon avis, de le regarder comme présentant, sans plus, la maladie des taches. Les caractères distinctifs sont:

1°. l'étendue de la modification, qui fait qu'on ne saurait plus indiquer de foyers de subérification;

2°. l'absence de cellules barrière;

3°. la faiblesse ou même l'absence d'épaississement des parois cellulaires;

4°. l'absence d'enkystement des grains de fécule.

Toutes ces différences peuvent être ramenées à une même cause, notamment celle-ci, que le tissu est attaqué bien plus fortement que dans la maladie ordinaire des taches en couronne.

La partie malade de la façon ordinaire se compose, comme je l'ai déjà dit, de plusieurs foyers ordinairement séparés. On peut, il est vrai, retrouver de pareils foyers dans cette subérification anormale, que j'appellerai „maladie des taches atypique"; ce sont les épaississements locaux des parois cellulaires. Ils n'ont pas toutefois le caractère des grands foyers de la maladie naturelle, mais plutôt celui des petits foyers de la maladie expérimentale. Mais ces foyers n'ont pas subsisté comme

tels, parce que, à cause de l'effet plus intense du Bac. Megatherium, devenu peut-être plus virulent sous l'influence du Fusarium Solani, le tissu intermédiaire s'est également subérifié, au lieu de former des cellules barrière. De cette façon s'explique donc le manque de foyers de subérification distincts et de cellules barrière.

L'absence d'un épaississement général de la paroi cellulaire et de végétations enveloppant la fécule peut également être attribuée à la virulence anormale du bacille inoculé. Cette virulence fait que les cellules meurent plus rapidement; elles n'ont plus le temps de former ces végétations.

La maladie des taches atypique n'est donc probablement pas autre chose que la maladie normale, modifiée par l'attaque particulièrement vive des bacilles hypervirulents, introduits dans le tissu.

Ce qui est bien remarquable ici c'est l'influence que les deux organismes introduits, Bac. Megatherium et Fusarium Solani, exercent l'un sur l'autre. Je ne saurais dire précisément en quoi consiste l'influence de Fusarium Solani sur le bacille; peut-être l'hypervirulence de ce dernier n'est-elle que la conséquence de l'action aggressive (c. à d. diminuant la résistance de la pomme de terre) du champignon. Mais il est manifeste que Bac. Megatherium contrarie directement Fusarium Solani, puisqu'on sait parfaitement par les recherches de M. Wehmer que ce champignon produit la putréfaction sèche du tubercule de la pomme de terre, lorsqu'il est l'unique parasite.

La dernière série d'expériences d'inoculation que j'ai faite, et qui dura du 29 septembre au 1er novembre 1906, fut faite avec un autre bacille que ceux que j'avais employés jusqu'ici. Ce bacille, qui fut isolé du tissu en putréfaction humide d'une pomme de terre caverneuse, et que je décrirai plus tard (p. 187), présente beaucoup d'analogie avec Bacterium punctatum (L. et N.), mais il s'en distingue en quelque sorte par une liquéfaction particulièrement lente de la gélatine.

J'inoculai avec ce bacille 9 pommes de terre des dunes, de la même façon que dans la 2me série. Les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant; les signes représentent la même chose que dans le tableau de la première série.

Espèce et marque de la pomme de terre	Bacille inoculé	Durée de l'expérience	Résultat
Pomme de terre des dunes *A*	Bact. punctatum	3 jours	3
„ *B*	„	„	3
„ *C*	„	„	3
„ *D*	„	un mois	0
„ *E*	„	„	0
„ *F*	„	„	0
„ *G*	„	„	3
„ *H*	„	„	2
„ *I*	„	„	0

Tout comme dans la première série les résultats sont satisfaisants (56 % de résultats positifs); mais ils prouvent encore une fois clairement que la maladie n'a pas de cause spécifique: elle peut-être provoquée par des organismes très divers, considérés comme saprophytes. Il s'ensuit aussi que l'endroit de l'inoculation est sans influence sur le résultat; on pouvait déjà s'y attendre par le mauvais résultat de la 2e série. Dans la série mentionnée ici, l'endroit inoculé était le même que dans la 2e série, mais le résultat était plus conforme à la première.

Quant aux modifications pathologiques dans le tissu, celles-ci étaient les modifications caractéristiques de la maladie des taches, avec un bel enkystement des grains de fécule (fig. 27, pl. XVII). Mais pas plus que dans les inoculations précédentes il n'y avait de foyers de maladie étendus. Je veux encore attirer l'attention sur une particularité qui s'est présentée chez les pommes de terre *A*, *B* et *C*. Le tissu expérimentalement malade ne confinait pas directement au tissu cicatriciel ordinaire; ces tissus étaient séparés par une bande où les subérifications étaient beaucoup plus faibles, tant en nombre qu'en étendue. Les parties le plus fortement subérifiées formaient un demi cercle autour de la partie supérieure de la piqûre, dans le voisinage de la surface. Plus profondément, le tissu entourant la piqûre était beaucoup moins développé, mais pourtant net (fig. 26, pl. XVII). Cette concentration du tissu malade près de la partie supérieure de la piqûre (un phénomène que les pommes de terre *G* et *H* aussi présentaient nettement), montre

encore une fois clairement le rôle que les bactéries jouent dans la formation du tissu expérimentalement malade. Car dans l'inoculation par piqûre au moyen d'un lancet la plupart des bactéries restent à l'entrée de la piqûre; c'est donc là que leur action est la plus intense.

Cette dernière série d'expériences confirme donc pleinement les résultats obtenus dans la première, et elle nous fait admettre comme très probable, que certaines bactéries, considérées jusqu'ici comme absolument inoffensives, notamment Bac. Megatherium et Bact. punctatum (surtout la dernière), lorsqu'on les introduit dans le tubercule de la pomme de terre, y peuvent produire la maladie des taches en couronne, dans des circonstances qui me sont encore inconnues. Mais je le dis encore une fois formellement, je ne considère pas ces deux espèces comme les seules spécifiques.

Il résulte de ces expériences qu'il est possible de produire expérimentalement, au moyen de certaines espèces de bactéries, la maladie des taches en couronne chez des pommes de terre saines. Mais il s'agit de savoir si ces expériences ont donné des résultats bien certains. C'est pourquoi je vais examiner quelques objections qu'on pourrait faire.

Le fait qu'une simple blessure produit dans les tissus des modifications qui sont identiques à la maladie pourrait être une cause d'erreurs. Cependant, tel n'a pas été le cas dans mes expériences, parce que, comme je l'ai déjà dit, les symptomes traumatiques se distinguaient nettement de la maladie expérimentale. Des piqûres pratiquées au moyen d'une aiguille stérilisée, faites à diverses reprises comme épreuves de contrôle, apprirent que les symptomes traumatiques ne s'étendent jamais au-delà d'une bordure étroite de cellules subérifiées autour de la blessure, entourées de cellules barrière. Du reste la situation du tissu malade prouve que ce tissu a réellement pris naissance sous l'influence des bactéries et non par une excitation traumatique ordinaire. Je rappellerai à ce propos l'existence du tissu malade dans la partie non affectée par l'inoculation, juste en face de la piqûre (tubercules *V*, *W* et *L* de la 1ère série), et le développement de tissu malade autour de la partie de la piqûre qui contenait le plus grand nombre de bactéries (tubercules *A*, *B*, *C*, *G* et *H* de la dernière série). Il est donc bien permis d'admettre comme probable qu'il n'y a pas eu de confusion entre la maladie expérimentale et les symptomes traumatiques ordinaires. Et en même temps il est clair que ce ne sont pas d'autres facteurs pure-

ment physiques, comme une dessiccation, un empêchement d'accès de l'air etc., qui ont produit ces effets; la topographie toute particulière de la maladie expérimentale est contraire à une pareille supposition.

Une autre objection que l'on pourrait faire à mes expériences est fournie par le fait, qu'en inoculant les bactéries il m'a été impossible d'obtenir des phénomènes de végétation subéreuse aussi intenses qu'on les observe dans la maladie naturelle des taches. Il y a lieu de se demander si le tissu normal, obtenu par inoculation, peut être identifié avec le tissu naturellement malade. Je crois pouvoir donner une réponse affirmative à cette question. En effet, il est vrai que les phénomènes caractéristiques de la maladie: subérification et épaississement de la paroi cellulaire, ne se présentent pas au même degré dans la maladie expérimentale que dans la maladie naturelle, mais ils existent néanmoins sans aucun doute et dans quelques cas ils ne sont pas beaucoup moins intenses que dans les taches ordinaires. Même l'emprisonnement des grains de fécule est souvent nettement visible, bien qu'il ne soit pas aussi général que dans la maladie naturelle. En général, on peut dire que la maladie expérimentale ne se distingue en rien de la maladie naturelle, dans les premiers stades de développement. Il est assez difficile de dire pourquoi la maladie expérimentale ne dépasse jamais cette première période. La cause directe réside apparemment dans la puissante barrière de cellules, qui empêche les foyers de se développer. Mais à quoi attribuer cette plus forte résistance du tubercule? Il est probable que ce sont les circonstances extraordinaires dans lesquelles se trouvent les tubercules qui jouent là-dedans un rôle important. En parlant de la conservation des pommes de terre malades, j'ai fait remarquer que les foyers ne se développent plus après la récolte, du moins si l'on conserve les pommes de terre dans un lieu sec et bien aéré. Au contraire, si l'on enterre les pommes de terre, il paraît que la maladie s'aggrave; c'est du moins ce que M. Ritzema Bos a constaté. Ensuite, il semble que les pommes de terre se trouvent dans le sol dans des conditions vitales plus désavantageuses qu'après la récolte; ainsi p. ex. on sait que si l'on déterre avant leur destruction complète des pommes de terre en putréfaction humide, il se forme autour des parties rongées un tissu subéreux qui arrête les progrès de la maladie (Harrison, 21). Je ne saurais dire à quoi il faut attribuer ces faits, mais ils sont là et nous devons en tenir compte. Par là il devient probable que le séjour des pommes de terre dans le sol favorise le développement de la maladie.

Les bactéries qui ont pénétré par hasard dans la pomme de terre attaquent alors les tissus de la pomme de terre, affaiblie par les circonstances plutôt défavorables dans laquelle elle se trouve. Il serait intéressant d'examiner l'allure de l'infection dans des pommes de terre inoculées, et placées ensuite dans des sols différents. Malheureusement, je n'ai pas eu le temps de poursuivre mes recherches dans ce sens.

Le fait que des pommes de terre infectées manifestaient la maladie des taches, bien qu'à un degré plus ou moins rudimentaire, même lorsqu'elles se trouvaient dans des conditions défavorables pour le développement de l'infection, provient de l'extraordinaire richesse des matériaux inoculatoires et de l'affaiblissement local produit par la blessure faite lors de l'inoculation.

L'importance des influences débilitantes pour l'apparition de la maladie est prouvée par les expériences de la 3e série d'inoculations. Si je ne suis pas parvenu à y provoquer la maladie dans son plein développement, sans aller trop loin, c'est que je n'ai pas pu produire le degré d'affaiblissement convenable. Ce degré était ou bien trop faible, ou bien trop fort, et alors la maladie atypique se manifestait.

Dans la pathologie végétale aussi bien qu'animale, c'est la règle qu'une maladie infectieuse est provoquée par un seul organisme. Peut-être n'est-il donc pas logique de qualifier la maladie des taches de maladie bactérienne, puisqu'elle peut être provoquée par plus d'une espèce d'organismes. Si l'on appliquait la règle de Koch, qui sert à contrôler la signification étiologique d'un certain organisme pour une maladie déterminée, on serait peut-être forcé pour le moins de douter de la signification étiologique des quatre organismes en question. Mais je pense qu'on peut fort bien se rallier à l'opinion dominante. Les symptomes de la maladie des taches ne sont pas spécifiques; rien que le fait qu'une simple blessure provoque des phénomènes identiques prouve que l'on a affaire ici à une réaction fort générale du tissu. On rencontre des cas de ce genre aussi bien dans la pathologie animale que dans la pathologie végétale: la suppuration d'une plaie peut être provoquée par une action chimique, ainsi que par des staphylocoques, des streptocoques et une quantité d'autres bactéries pathogènes. La gummose des Amygdalées est produite par divers champignons, par un bacille et même par une simple blessure (17). Il en est de même pour les taches en couronne; là des facteurs fort différents, tant biologiques que chimiques, peuvent prendre une importance étiologique. Et pourtant il se peut

que les facteurs qui provoquent la maladie naturelle ne soient pas très nombreux: je pense que dans la nature la maladie n'est généralement causée que par Bac. Megatherium, mesentericus, vulgatus, Bact. punctatum, et peut-être aussi par plusieurs bactéries du sol. Cette supposition est fort probable, non seulement parce qu'on a reconnu la possibilité de produire expérimentalement la maladie au moyen de ces bactéries, mais encore parce que les quatre microbes mentionnés sont universellement répandus dans le sol, et quelques-uns sont de véritables bacilles de la pomme de terre.

Les résultats fournis par les expériences nous permettent de nous faire une idée de la genèse et du développement de la maladie des taches en couronne. Une première condition pour que la maladie prenne naissance, c'est que l'une ou l'autre influence affaiblisse la pomme de terre. Les facteurs qui, dans les maladies naturelle et expérimentale, régissent cet affaiblissement, ont déjà été traités plus haut. Je ne saurais dire pour le moment si, dans la nature, il arrive que des moisissures favorisent l'infection des bactéries, comme nous l'avons vu pour les pommes de terre *G* et *L* de la 4e série; dans tous les cas cela ne doit se présenter que rarement, puisque je n'ai jamais trouvé de mycélium dans les foyers normaux de maladie.

Si cette première condition est remplie et que la pomme de terre soit affaiblie, de sorte que son pouvoir de résistance à diminué, des bactéries saprophytes qui se sont introduites par hasard dans le tubercule peuvent s'y multiplier pendant quelque temps. Si les taches n'ont aucun rapport avec la pelure, cela ne prouve pas cependant que l'infection n'a pas eu lieu par là. Elle peut s'être produite par une fente microscopique; et il n'est pas nécessaire que les bacilles se soient multipliés sous la pelure; ils ont pu s'aventurer plus profondément, avant de faire sentir leur action excitatrice sur les tissus. D'ailleurs, l'extension de certaines taches, surtout chez les Eigenheimers, indique nettement une infection par la pelure. [1])

Une fois que les bactéries sont entrées dans le tubercule, elles peuvent s'y maintenir pendant quelque temps et se multiplier. Elles cheminent alors à travers les espaces intercellulaires; de là que plusieurs foyers de maladie se forment à côté les uns des autres. Les bactéries tuent le tissu environnant par leurs produits de désassimilation; mais avant la

[1]) A ce propos je rappelle encore une fois le mémoire de M. Volkart.

mort ce tissu subit des changements nécrobiotiques caractéristiques, donnant l'image des taches en couronne. Enfin, le tissu sain environnant réagit en formant les cellules barrière, qui arrêtent à leur tour la marche des bactéries. Si les bactéries se multiplient très vite, il se peut qu'elles pénètrent dans les cellules mortes elles-mêmes, et fusionnent ainsi en un seul plusieurs foyers juxtaposés, avant que les cellules barrière aient eu le temps de se former; ou bien, si ces cellules sont déjà formées, les bactéries attaquent ces cellules elles-mêmes, de sorte que leurs parois s'épaississent et brunissent à leur tour, un phénomène que j'ai déjà qualifié d'infiltration, dans la description anatomo-pathologique. C'est probablement à la formation rapide et énergique des cellules barrière qu'est due la faible extension que prennent les foyers malades dans la maladie expérimentale.

Divers facteurs peuvent coopérer pour faire cesser l'infection. La récolte joue probablement un grand rôle; dans la pratique cette opération sera bien la cause principale de la fin de la maladie. Nous arrivons à cette conclusion par analogie avec la putréfaction sèche, qui offre des liens étiologiques étroits avec la maladie des taches, ainsi que je l'ai fait remarquer. L'infection cesse parce que les endroits malades s'enkystent et que les bactéries meurent et disparaissent (sauf leurs spores). On a donc affaire ici à une maladie qui le plus souvent n'offre pas grand danger pour la plante elle-même [1]), ce qui provient de ce que le parasite en question n'est pas du tout à la hauteur de sa tâche, et ne peut vivre dans le tissu de la pomme de terre, d'une façon plus ou moins misérable, que dans des conditions très avantageuses, réalisées pendant quelque temps seulement. Ce n'est que quand le tubercule est lui-même dans des circonstances excessivement défavorables qu'il peut se produire une subérification totale, ou même une putréfaction humide, par suite d'une infection bactérienne; c'est ce que prouvent les résultats de la 4me série d'inoculations.

Il résulte de ces expériences qu'il n'est pas facile d'indiquer des mesures prophylactiques contre la maladie des taches. Il ne saurait être

[1]) Cela n'est pas toujours vrai. Les nouvelles recherches de M. Appel (23), publiées après la rédaction de mon travail, prouvent qu'une partie des pommes de terre malades donnent trop de racines et ne forment pas de bonnes plantes; une autre partie donne des plantes maladives, mourant prématurément; une troisième partie enfin germe normalement. Ce sont ces dernières qui sont les plus dangereuses pour l'infection.

question de détruire les parasites parce que ceux-ci sont bien trop répandus dans le sol. Tout ce que l'on pourrait faire, c'est fortifier autant que possible la plante atteinte. C'est ce que l'on pourrait faire par une fumigation rationnelle, et puis en empêchant, pour autant que cela est possible, que les bactéries saprophytes de la pomme de terre ne deviennent de plus en plus virulentes, grâce à une vie parasitaire reprise chaque année. C'est pour cette raison qu'il me paraît recommandable de ne planter, dans les contrées où la maladie sévit, que des pommes de terre venant de régions où la maladie ne se présente pas. En ne le faisant pas, on risque d'introduire dans le sol, par la destruction des tubercules malades, des spores de bactéries qui, après germination, sont toutes prêtes à produire de nouvelles infections. Il n'est même pas impossible que les spores ne quittent pas la plante, mais passent du vieux tubercule aux jeunes par les faisceaux vasculaires des tiges souterraines. C'est ce que semblent prouver les expériences de M. Ritzema Bos [1]).

6. La formation de cavernes.

Il arrive parfois que dans le tissu d'une pomme de terre, présentant la maladie des taches, il se forme une cavité, entourée d'un tissu grisâtre; dans les cas extrêmes il ne reste même plus que la partie du tissu située immédiatement au-dessous de la pelure. M. Ritzema Bos rapporte que dans une pareille pomme de terre creuse on trouve, à côté des bactéries communes de la pomme de terre, en grande quantité le Bacillus prodigiosus. Le même auteur présume que la formation des cavernes résulte de la même cause que les taches. Il décrit quelques changements dans le tissu malade, avec formation de fissures dans les foyers d'infection, et il tient pour possible que ces fissures doivent être considérées comme les premiers stades de la formation des cavernes.

Dans la riche collection de pommes de terre que j'eus l'occasion

[1]) Il est intéressant de faire remarquer que M. Appel, dans le travail mentionné dans la note précédente, est conduit à recommander les mêmes mesures prophylactiques que moi; et cependant nos recherches étaient absolument indépendantes et sa méthode différait complètement de la mienne. Il résulte de cet accord que les mesures ainsi préconisées méritent bien d'être prises en considération.

d'examiner, grâce à l'obligeance de M. Ritzema Bos, j'ai trouvé des degrés divers de l'affection, qui m'ont permis de me faire une idée de la façon dont les cavernes prennent naissance. J'ai reconnu ainsi qu'il y a au moins deux façons dont les pommes de terre peuvent devenir caverneuses; je décrirai successivement ces deux formes de la maladie.

A. Formation de cavernes par des moisissures.

J'ai vu à diverses reprises des cas où un creux s'était formé dans un foyer de la maladie. Cette cavité était remplie d'une bouillie blanche, que je reconnus au microscope comme formée de grains de fécule et de restes de parois cellulaires; elle était entourée du tissu typique des taches (pl. XVII, fig. 25), autour duquel on voyait comme d'ordinaire les cellules barrière. Il était clair qu'on se trouvait ici en face d'un phénomène secondaire, car les taches étaient indépendantes de la formation du creux, et de plus ancienne date. C'est ce que prouvait le fait, que le plus souvent une partie seulement d'un foyer malade était devenue creuse, tandis que le reste était parfaitement normal; les cavités au contraire ne se formaient que dans les taches. Ces cavités, dont les plus grandes avaient environ 1 cm. de diamètre, communiquaient toujours avec l'extérieur par un canal, parfois très étroit et difficile à trouver.

Dans ces foyers ramollis la masse de fécule était traversée de fils mycéliens. Les grains ne présentaient pas de phénomènes de corrosion. Il y avait une quantité de spores de mucorinées. De cette masse molle je pus isoler un champignon, dont le mycélium était septé et ramifié en couronne, et dont les conidiophores, ressemblant à des stérigmes, portaient de grandes masses de conidies rouges, en forme de bâtonnets, s'agglutinant les unes aux autres et formant ainsi, sur les conidiophores, de gros amas qui n'étaient désagrégés que par l'eau. Tous ces caractères prouvaient que j'avais affaire à l'Acrostalagmus cinnabarinus (Corda). Cette moisissure était très répandue dans les foyers de ramollissement et se reconnaissait le plus souvent directement au microscope par l'aspect particulier de ses conidiophores. A côté de cette moisissure il y en avait parfois encore d'autres, des hôtes de hasard, comme Penicillium glaucum et Botrytis cinerea, mais c'était une exception.

Acrostalagmus cinnabarinus semble attaquer les parois cellulaires du tissu de la pomme de terre. J'ai inoculé avec ce champignon des pommes

de terre saines et des pommes de terre atteintes de la maladie des taches. Chez les premières les résultats étaient absolument négatifs, chez les dernières en partie positifs; dans les cas à résultat positif le tissu du tubercule était transformé en une masse farineuse brune, uniquement composée de grains de fécule et de restes de parois cellulaires. Dans cette masse il y avait des creux où le champignon avait formé de grandes quantités de conidies. Le tissu primitivement sain aussi bien que le tissu atteint par la maladie des taches était complètement détruit; la pomme de terre était devenue caractéristiquement „trockenfaul"; or on sait que cette affection, étudiée par M. Wehmer, est occasionnée d'après lui par Fusarium Solani. Je puis donc faire remarquer en passant, que ces expériences d'inoculation démontrent que la putréfaction sèche, pas plus que la maladie des taches, n'est une maladie à étiologie spécifique, et que dans certaines circonstances cette maladie peut être produite par d'autres organismes encore que Fusarium Solani, qui en est généralement la cause.

Ces propriétés de A. cinnabarinus, et sa présence constante dans les foyers ramollis, font qu'il est très probable que ces ramollissements sont l'ouvrage de ce champignon, qui, comme mes expériences le prouvent, n'est pas capable d'attaquer directement le tissu vivant de la pomme de terre, mais se niche dans le tissu mort de la maladie des taches. Le plus souvent la moisissure ne parvient pas à pénétrer plus loin; ce n'est que dans certaines circonstances qu'elle y parvient et alors la pomme de terre devient „trockenfaul".

Il n'est pas impossible que la fécule de la bouillie remplissant les cavernes soit consommée dans la suite (p. ex. par des bactéries), de sorte qu'il reste un véritable vide. Mais, comme je n'ai jamais constaté le phénomène, je ne sais rien en dire avec certitude.

On reconnaît par cette description que cette formation de cavernes (la seule que j'ai constatée chez les Eigenheimers et les Rouges d'Allemagne qui m'ont été envoyées) n'est en aucune façon identique à celle que M. Ritzema Bos a décrite; elle est un phénomène secondaire, non encore décrit (pour autant que je sache), résultant de la maladie des taches en couronne. Elle a une importance pratique, parce qu'elle réduit fort la conservation des pommes de terre atteintes de la maladie des taches; car j'ai montré plus haut que, sans invasion secondaire de moisissures, ces pommes de terre malades se conservent tout aussi bien que les pommes de terre saines. De plus, les pommes de terre à foyers

ramollis perdent évidemment encore plus de leur valeur commerciale que celles qui sont seulement tachées. Le meilleur moyen prophylactique contre le ramollissement est, je pense, de prévenir autant que possible l'invasion des moisissures, en conservant les pommes de terre, pendant l'hiver, non pas dans des fosses, mais dans des locaux secs et bien aérés. Si l'enterrement est inévitable, il est recommandable de séparer les couches de pommes de terre de petites couches de tourbe ou de poussière de tourbe.

B. Cavernes formées par des bactéries.

J'en arrive maintenant à parler de la deuxième espèce de cavités qui peuvent se former dans les pommes de terre. Cette forme de maladie, qui est identique, comme on le verra par la description, avec les cavernes décrites par M. Ritzema Bos, je l'ai rencontrée par hasard en examinant des pommes de terre employées pour la cuisine des soldats au camp de Laren, en septembre 1906. Les pommes de terre, qui avaient extérieurement un aspect tout à fait normal, offraient à l'intérieur une grande cavité irrégulière, qui ne communiquait pas avec l'extérieur, comme c'était toujours le cas pour les cavités des moisissures. Tout autour de cette cavité le tissu était macéré, et avait une couleur blanc-grisâtre; en somme il présentait tous les caractères de la putréfaction humide. Derrière cette couche, le tissu avait une teinte grise et était de consistance normale. Les cellules y étaient encore cohérentes; la quantité de fécule dans ces cellules était anormalement faible, et les parois étaient irrégulièrement courbées et contournées. La structure de cette deuxième couche était identique à celle du tissu que j'avais obtenu expérimentalement par inoculation de Bac. Megatherium sur des pommes de terre affaiblies par l'ammoniaque (4e série d'expériences d'inoculation, pommes de terre *B* et *C*). Ce tissu devait donc être qualifié comme „braunfleckig" (conformément à la dénomination de M. Wehmer).

Tout autour de la couche de tissu grisâtre, et tout près de la limite du tissu sain, il y avait un tissu dont les cellules avaient plutôt la forme ordinaire des cellules du tubercule. Les parois en étaient épaissies et résistaient à l'action de l'acide sulfurique concentré; tandis que les parois des cellules du tissu bruni se dissolvaient entièrement, les parois cellulaires de cette troisième couche restaient intactes. En colorant par

une solution ammoniacale de violet de gentiane, afin de déceler la présence possible de subérine, je constatai que par endroits les parois de ce tissu étaient nettement subérifiées; c'est ce que prouvait la forte coloration des parois cellulaires, même après un lavage à l'eau acidulée par 5 % d'acide sulfurique. En d'autres endroits la subérification était beaucoup moindre et parfois même on n'en trouvait plus du tout. Dans les cas de subérification bien nette, le tissu pouvait être parfaitement identifié avec celui que j'ai déjà décrit plus haut comme présentant la „maladie des taches atypique" (pomme de terre *G* de la 4e série). Ici aussi les parois cellulaires étaient peu épaissies, et il n'y avait pas trace d'emprisonnement de fécule ni de formation de cellules barrière.

En dehors de cette couche partiellement subérifiée, on voyait un tissu où les parois cellulaires trahissaient une forte subérification par leur couleur jaune. Ce tissu était en partie le tissu typique des taches, en partie le tissu atypique. En certains endroits les parois cellulaires étaient uniformément subérifiées, sans enkystement de la fécule; en d'autres on voyait les parois fortement épaissies, caractéristiques des taches typiques, et la fécule était enkystée. Là où le tissu subéreux était assez épais, ce dernier tissu se trouvait à la périphérie; mais parfois il confinait immédiatement au tissu „braunfleckig".

A l'œil nu le tissu subéreux se distingue du tissu „braunfleckig" par sa couleur plus foncée; on voit directement que la caverne est entourée d'un tissu grisâtre, présentant à son tour une bordure brun foncé (pl. XVII, fig. 24). A l'extérieur de cette bordure le tissu semblait parfaitement normal, mais il était néanmoins plus ou moins malade, du moins la partie qui touche immédiatement à la bordure subéreuse. Les parois cellulaires en étaient faiblement subérifiées; elles résistaient à l'acide sulfurique concentré et se coloraient faiblement en bleu par le violet de gentiane à l'ammoniaque; c'étaient les portions entourant les espaces intercellulaires qui se coloraient le plus. En dehors de ces changements chimiques il y avait des modifications morphologiques; la paroi cellulaire avait fortement empiété sur la cavité cellulaire et y avait enveloppé les grains de fécule, de sorte qu'après dissolution de ces grains par l'acide sulfurique concentré il restait un réseau de parois hyalines, qui çà et là se coloraient faiblement par le violet de gentiane ammoniacal, même après lavage à l'eau acidulée, accusant ainsi une subérification partielle. Ce qui est remarquable, c'est l'analogie morphologique qui existe entre la maladie des taches

et cette dernière modification pathologique. A l'extérieur de ces couches de cellules, le tissu était normalement constitué.

J'ai tâché de représenter dans la fig. 8 (pl. XII) la structure de ces couches successives.

Les parois des cavernes étaient couvertes d'une masse épaisse de bactéries, parmi lesquelles on reconnaissait Bac. vulgatus, mesentericus, Megatherium, prodigiosus etc. Il était clair que tous ces organismes ne s'étaient fixés que secondairement dans ces tissus. Dans le tissu „braunfleckig" lui-même on trouvait un autre bacille encore inconnu. Pour faire une culture de ce dernier j'ai brûlé la surface du tissu à un endroit déterminé et par l'endroit flambé j'ai introduit un lancet stérile dans l'intérieur du tissu malade; par l'ouverture ainsi pratiquée j'ai introduit une solution nutritive d'agar. J'ai isolé de cette façon un bacille, qui présente les caractères suivants.

C'est un bâtonnet court et mince, à mouvement propre et ne formant pas de spores. Il liquéfie lentement la gélatine. et pendant quelque temps la colonie forme une petite cuvette. La culture obtenue par piqûre dans la gélatine ressemble quelque peu à celles du vibrion du choléra, du moins au commencement; à l'entrée de la piqûre se forme par liquéfaction un creux, et sous ce creux il n'y a plus trace de liquéfaction. Au bout d'un mois la moitié seulement du petit tube est creusée en entonnoir par liquéfaction de la gélatine. L'inoculation en trait sur agar présente un dépôt blanc-crême, à bord finement ondulé; au bout de quelque temps on voit se former de fines protubérances pénétrant comme des filaments dans l'agar. Le bouillon présente un léger trouble; il se forme un précipité assez considérable et une pellicule très mince que l'agitation détruit. Sur les pommes de terre il commence par se former une couche d'un blanc crêmeux (comme sur l'agar), mais plus tard cette couche prend une teinte brun chocolat; la pomme de terre elle-même se colore en noir brunâtre. Ces caractères font voir que ce bacille est voisin de Bact. punctatum (L. et N.), dont il se distingue pourtant par une liquéfaction moins rapide de la gélatine. Pourtant je ne crois pas que cette différence graduelle nous donne le droit d'en faire une nouvelle espèce.

J'ai fait avec ce bacille des expériences d'inoculation qui ont déjà été décrites dans la dernière série. Elles ont prouvé que ce bacille, tout comme Bac. Megatherium, ne provoque dans les circonstances ordinaires ni la putréfaction humide, ni la formation de cavernes, mais tout au

plus la maladie des taches en couronne. Par l'expérience acquise au sujet de Bac. Megatherium, qu'il suffit que la pomme de terre habitée par ce bacille soit affaiblie pour tomber en putréfaction humide, et vu la présence en masse de Bact. punctatum dans le tissu „braunfleckig" d'une pomme de terre caverneuse, il me paraît probable que Bact. punctatum a un rôle étiologique dans la formation des cavernes. Il est possible que la cause naturelle d'affaiblissement doive être cherchée dans le séjour du tubercule dans le sol (tout comme pour la maladie des taches), de sorte que le mal s'arrête dès que la pomme de terre est déterrée, ou dégénère en maladie des taches. On pourrait évidemment chercher la cause de la putréfaction humide des tissus dans les pommes de terre caverneuses en dehors du tissu, affecté de la maladie des taches, qui l'entoure; on pourrait notamment supposer:

a) que la caverne a pris naissance dans une tache. Mais alors il serait bien étrange que la cavité remplisse exactement le foyer maladif, sans le dépasser en quelque endroit ou sans laisser un endroit inoccupé. Cette hypothèse est tellement forcée que nous pouvons la tenir pour peu probable;

b) que les tissus en putréfaction humide et tachetés („kringerig") se sont formés simultanément, mais sous des influences différentes. Si l'on admet comme cause pour tous deux une action bactérienne, on ne comprend pas pourquoi le tissu tacheté enveloppe aussi exactement le tissu en putréfaction. Et si l'on admet que le tissu tacheté périphérique résulte des produits de désassimilation des parties pourries, plus rapprochées du centre, c. à d. si l'on considère la formation de la couche tachetée comme un symptome traumatique, on ne comprend pas pourquoi son épaisseur est beaucoup plus forte que celle des autres couches cicatricielles. Sa structure est d'ailleurs toute différente.

Résumant donc, on arrive à cette conclusion, que l'explication la plus plausible de l'existence simultanée de tissus tachetés et en putréfaction humide dans les pommes de terre rendues caverneuses par des bactéries est celle-ci, que les deux tissus ont pris naissance sous l'influence d'un même agent.

Si l'on met la structure des cavernes en rapport avec les modifications subies par les tissus des pommes de terre de la 4e série d'expériences inoculatoires, la façon dont les cavités se forment se conçoit clairement.

Le processus commence probablement par la pénétration de bactéries

dans l'intérieur du tubercule (dans ce cas Bact. punctatum, mais il se peut que d'autres bactéries encore y contribuent), comme cela se passe aussi pour la maladie des taches. Il n'y a évidemment pas moyen de dire par quelle voie cela se produit; peut-être les bactéries entrent-elles par une fente microscopique dans la pelure et suivent-elles les espaces intercellulaires; il se peut aussi qu'elles entrent par les faisceaux vasculaires, et à ce sujet je pourrais répéter ce que j'ai dit de la pénétration de la substance infectieuse, à propos de la maladie des taches en couronne.

Il est évidemment difficile d'expliquer comment il se fait que les bacilles ne provoquent pas immédiatement la putréfaction humide à l'endroit où elles pénètrent, et laissent inaltéré le tissu périphérique du tubercule; il se peut que ce soit une question de tension d'oxygène ou de teneur en eau. Quoi qu'il en soit, une fois arrivées à l'intérieur de la pomme de terre, les bactéries se trouvent dans des conditions si avantageuses pour leur développement (par suite d'une moindre résistance du tubercule ou d'une virulence particulièrement grande des organismes), qu'elles tuent rapidement le tissu ambiant, au point que ce dernier n'a pas le temps de se subérifier, mais présente immédiatement la putréfaction humide. Il ne faut pas même pour cela que les bactéries soient particulièrement virulentes; les inoculations des pommes de terre *B* et *C* (4e série) l'ont prouvé; là le Bac. Megatherium, un microbe qui (d'après les autres inoculations) ne fait pas ou presque pas de mal par lui-même, et provoque tout au plus la maladie des taches, put occasionner la putréfaction humide, tout simplement grâce à l'amoindrissement de la résistance du tubercule.

Sous l'influence des bactéries entrées dans la pomme de terre, le tissu environnant le foyer de putréfaction devient „braunfleckig", ce qui n'est guère étonnant, vu les résultats obtenus avec les pommes de terre *B* et *C* (4e série).

Comment se fait-il que les bactéries, qui d'abord attaquaient le tissu de la pomme de terre avec tant de succès, soient arrêtées dans leur développement? Voilà une question à laquelle il est impossible de répondre pour le moment. Il n'est pas impossible que cela provienne de la récolte des pommes de terre. Le fait que la récolte des pommes de terre peut mettre un terme à l'extension de la putréfaction humide est prouvé par une remarque de M. Harrison (21), dans sa description d'une maladie putréfiante de la pomme de terre, observée en Amérique. Il dit que si l'on déterre à temps les pommes de terre malades, le tissu

environnant la partie gâtée subit une modification subéreuse (corky modification). Il ne décrit pas la structure anatomique de ce tissu subéreux; elle est probablement identique à celle du tissu subéreux entourant la couche „braunfleckig" chez les pommes de terre caverneuses.

Quelle que soit la cause du phénomène, il est certain que l'énergie avec laquelle les bacilles attaquent le tissu va en décroissant. Il s'ensuit que l'action sur le tissu prend un autre caractère. Les cellules meurent moins rapidement, et avant leur mort elles passent dans un état de nécrobiose, qui d'abord est de courte durée, de sorte qu'il ne se produit que des changements de nature chimique dans la paroi cellulaire, et il se forme le tissu atypique de la maladie des taches (tout comme chez la pomme de terre *G* de la 1e série, où les bacilles étaient excités à une attaque du tissu de la pomme de terre plus vive que d'ordinaire par Fusarium Solani, de sorte que la période de nécrobiose était également raccourcie). Vu la décroissance rapide de l'énergie des bactéries, la durée de l'état de nécrobiose des cellules devient de plus en plus grande, de sorte que la paroi cellulaire a de plus en plus l'occasion de produire des végétations, et que le tissu subéreux prend de plus en plus le caractère typique de la maladie des taches en couronne. Bien que fortement amoindrie, l'influence des bactéries se fait encore sentir à l'extérieur de la bordure des cellules subéreuses, de sorte que le tissu n'est pas en état de former des cellules barrière, mais devient lui-même malade. L'excitation produite par les bactéries y provoque une hypertrophie, donnant lieu à la dégénérescence déjà décrite, en même temps que la formation de suber ne se produit que faiblement, vu la faiblesse de l'action. Je ne tiens pas pour une impossibilité que les cellules dégénérées deviennent plus tard normalement malades, vu surtout la subérification, nette bien que faible, présentée par certaines parties de leurs parois. Mais je ne saurais rien dire de certain à ce sujet.

L'ordre de succession des différentes couches de tissus dans une pomme de terre caverneuse confirme l'opinion suggérée par les expériences d'inoculation sur les pommes de terre *B*, *C* et *G*, savoir que les diverses formes de maladie, putréfaction humide, Braunfleckigkeit, „kringerigheid" normale et anormale, sont en relation étroite au point de vue étiologique, et que c'est uniquement le degré de résistance de la pomme de terre attaquée ou de virulence du bacille introduit qui détermine la forme sous laquelle la maladie se présente.

Ce n'est qu'entre les deux premières formes qu'il est possible d'indiquer un lien génétique, car le tissu des taches en couronne ne peut jamais devenir identique au tissu typique de la putréfaction; il est évident que le contraire est également impossible. Il s'ensuit qu'il m'est impossible de partager l'opinion de M. Ritzema Bos, d'après laquelle les cavernes (du moins celles produites par les bactéries) résulteraient de foyers de la maladie des taches. On doit plutôt considérer la formation de cavernes comme une putréfaction humide arrêtée dans ses progrès.

Les résultats obtenus dans l'étude de la formation de cavernes constituent une nouvelle preuve, que la maladie des taches est la conséquence d'une action bactérienne sur le tissu de la pomme de terre; car, bien que dans la maladie ordinaire la présence de bactéries n'ait pu être décelée directement par voie microscopique, et que le rôle de ces organismes ne soit pas directement clair, dans les pommes de terre caverneuses la relation entre l'action bactérienne et la bordure „kringerig" autour du tissu „braunfleckig" ne saurait être niée.

Quant à la prophylaxie de la formation de cavernes, elle est évidemment la même que celle de la putréfaction humide. Les pommes de terre doivent être conservées autant que possible dans un endroit sec. Puis on doit réduire autant que possible le danger d'une contagion par contact, en éliminant les pommes de terre déjà pourries (une mesure qui généralement sera d'une application difficile en pratique). Enfin, il faudra donner aux bactéries le moins possible l'occasion de pénétrer dans le tissu de la pomme de terre, en prenant garde d'endommager la pelure. Mais on ne doit pas perdre de vue que le meilleur moyen de prévenir une infection, c'est de conserver la pomme de terre dans un endroit salubre. Par là son pouvoir résistant sera conservé intact et le tubercule sera en état de se défendre activement contre des bactéries qui y auraient pénétré par hasard. A ce point de vue la conservation en fosses est absolument à déconseiller.

7. Aperçu des résultats.

1. La maladie des taches en couronne est une affection pathologique de la pomme de terre, qui se manifeste par un brunissement et un épaississement de la paroi cellulaire, accompagnés le plus souvent de la

formation d'excroissances à l'intérieur de la cavité cellulaire, qui emprisonnent plus ou moins complètement les grains de fécule. La subérification ne commence pas en un point déterminé, à partir duquel elle s'étend au tissu sain, mais elle commence en plusieurs points à la fois (à partir des parois entourant un espace intercellulaire), de sorte que chaque foyer de la maladie se compose de plusieurs foyers indépendants, souvent reliés entr'eux. Tout autour de ces foyers le tissu sain réagit par la formation de suber traumatique (cellules barrière). Voilà pourquoi je voudrais proposer de donner à la maladie le nom plus scientifique de *subérose*.

2. En blessant des pommes de terre par une piqûre stérile, il est possible de provoquer autour de la plaie la formation d'une mince bordure de tissu subérotique caractéristique. Cette réaction n'est pas la formation d'un suber traumatique ordinaire, puisque les cellules subéreuses ordinaires se forment en arrière du tissu subérotique. On a affaire ici à un processus nécrobiotique dans le tissu dont la mort est causée vraisemblablement, en partie directement par la blessure, en partie par une intoxication due aux produits de désassimilation que les cellules engendrent après leur mort.

3. Chez les pommes de terre adultes, atteintes de subérose, le tissu malade ne s'étend plus; on peut parfaitement conserver ces pommes de terre, du moins quand on les garde dans un endroit sec et bien aéré.

4. L'examen microscopique direct ne fait pas découvrir d'organismes dans le tissu subérotique. Des expériences de culture ont permis d'en isoler principalement trois bactéries, savoir Bacillus Megatherium, Bac. vulgatus, Bac. mesentericus; les pommes de terre caverneuses ont fourni Bact. punctatum.

En inoculant ces quatre bacilles dans des pommes de terre on peut provoquer une véritable subérose, en dehors de la réaction traumatique mentionnée tantôt; mais en général cette subérose ne peut pas prendre un grand développement, à cause de la réaction énergique du tissu (formation de cellules barrière). Vu les phénomènes qui se présentent lors d'une blessure stérile, il est probable qu'ici aussi on a affaire à un processus d'intoxication; par l'action de produits d'excrétion vénéneux des bactéries, les cellules tombent dans un état de nécrobiose, pendant lequel se produisent les changements caractéristiques.

5. Les résultats des expériences d'inoculation font supposer, que la subérose naturelle prend également naissance par une infection fortuite des pommes de terre par ces bacilles; ces bacilles existent en effet en grande quantité dans le sol et sur les pommes de terre, et ils ont été isolés, les trois premiers de foyers de la subérose, le dernier de foyers caverneux. Le fait, que la subérose naturelle prend un développement plus grand que la maladie expérimentale, peut probablement s'expliquer ainsi, que dans le sol les conditions vitales de la pomme de terre sont moins avantageuses qu'à l'air libre. Il se peut aussi que de jeunes pommes de terre soient plus sensibles que les adultes.

6. La subérification produite dans les pommes de terre par Bac. Megatherium peut prendre, dans certaines circonstances, un développement particulièrement grand, notamment quand il y a en même temps infection par Fusarium Solani. Alors la pomme de terre ne tombe pas en putréfaction humide, comme c'est le cas quand Fusarium est le seul parasite, mais elle brunit entièrement, et il se produit une subérification générale des parois cellulaires. Cela prouve bien que ce bacille, que l'on considère généralement comme inoffensif, n'attend que l'affaiblissement de la pomme de terre pour l'attaquer.

Le tissu subérotique formé dans ces circonstances n'est pas typique. La subérification est générale; il n'y a plus de foyers séparés; il ne se forme pas non plus de cellules barrière et il n'y a plus d'enkystement des grains de fécule. Cela provient indubitablement de ce que le processus nécrobiotique de subérification est interrompu prématurément par la mort rapide des cellules, et de ce que le tissu est trop affaibli pour former des cellules barrière.

7. Si l'on empoisonne les pommes de terre par l'ammoniaque, de manière à les affaiblir fortement, et qu'on y inocule ensuite Bac. Megatherium, on observe la „Nassfäule" caractéristique (Wehmer). Tout autour du tissu pourri la pomme de terre devient „braunfleckig" (dans le sens de M. Wehmer), c. à d. que la quantité de fécule diminue considérablement. Au microscope ce tissu paraît assez normal, sauf que les parois sont fortement contournées; à l'œil nu on constate que ce tissu a pris une coloration gris-brunâtre.

8. Les cavernes peuvent se former dans les pommes de terre de deux façons.

1°. Par l'action d'Acrostalagmus cinnabarinus, qui détruit les parois subéreuses des taches subérotiques, mais généralement ne se multiplie pas en dehors de ces taches. Il se forme ainsi une cavité remplie de fécule, que ce champignon n'attaque pas. Si A. cinnabarinus parvient à se développer en dehors de la partie subérotique de la pomme de terre, celle-ci tombe en putréfaction sèche.

2°. Par l'action de bactéries (Bact. punctatum). Celles-ci produisent la putréfaction humide en un point du tubercule; la tache pourrie s'étend pendant quelque temps, et la disparition du tissu fait naître une caverne; mais au bout d'un certain temps, soit par un diminution de la virulence des parasites, soit par une augmentation de la résistance de la pomme de terre, la caverne ne s'étend plus. Autour du tissu pourri il se forme alors une zone de cellules montrant les phénomènes de la subérose en partie typique, en partie atypique, à l'extérieur de laquelle il y a une couche de tissu, dont les parois cellulaires sont faiblement subérifiées, mais présentent nettement l'enveloppement des grains de fécule. De plus, entre le tissu pourri et le tissu subérotique il y a une large couche de tissu „braunfleckig". Le tissu subérotique de la périphérie prend naissance par l'action des bacilles, qui sont déjà affaiblis, mais n'ont pas encore perdu toute virulence. La „cavernosité" des pommes de terre n'est donc pas un maladie distincte; c'est un cas particulier de „Nassfäule", qui dégénère en subérose, ce qui constitue encore une preuve de la nature bactérienne de cette dernière maladie.

9. Les diverses expériences d'inoculation ont prouvé qu'une même bactérie peut être inoffensive, et se présenter sur le tubercule comme un ectocommensal ordinaire, ou bien être faiblement virulente et occasionner la subérose typique, ou encore être plus virulente et donner lieu à la subérose atypique; enfin, être très virulente et alors se présente la „Braunfleckigkeit", suivie de putréfaction humide. Ainsi donc ces trois maladies, si elles ne présentent pas de lien génétique, ont tout au moins une étiologie commune.

10. Comme mesures de prophylaxie on peut recommander:

1°. Un bon amendement du sol (surtout à la chaux).

2°. Ne pas cultiver des pommes de terre, pendant quelque temps du moins, sur un terrain où la subérose a régné, ou bien, si cela est impossible, ne planter que des tubercules provenant d'une région où la maladie n'existe pas.

3°. Ne pas couper les pommes de terre avant de les planter.

Comme mesures préventives contre la formation de cavernes par les champignons, on peut recommander de ne pas conserver les pommes terre dans des fosses pendant l'hiver, mais de les garder dans un endroit sec et bien aéré.

Pour éviter la formation de cavernes par des bactéries on doit prendre les mêmes précautions que pour la putréfaction humide.

Bibliographie.

1. Appel, Zur Kenntniss des Wundverschlusses bei den Kartoffeln. *Ber. d. d. Bot. Ges.*, Bd. XXIV, 1906.

2. Frank, Kampfbuch gegen die Schädlinge unserer Feldfrüchte. Berlin, Paul Parey, 1897, p. 211.

3. Frank, Über die Ursache der Kartoffelfäule. *Centralbl. f. Bakt. etc.*, 2 Abt., Bd. III, 1897.

4. Frank, Untersuchungen über die verschiedenen Erreger der Kartoffelfäule. *Ber. d. d. Bot. Ges.*, Bd. XVI, 1898.

5. van Hall, Bijdrage tot de kennis der bacterieele plantenziekten. Thèse de doct., Amsterdam, 1902.

6. Hj. Jensen, Versuche über die Bakteriënkrankheiten bei Kartoffeln. *Centralbl. f. Bakt. etc.*, 2 Abt., Bd. VI, 1900.

7. Kny, Über die Bildung des Wundepiderms an Knollen in ihrer Abhängigkeit von äusseren Einflüssen. *Ber. d. d. Bot. Ges.*, Bd. VII, 1889.

8. Küster, Pathologische Pflanzenanatomie. Jena, Fischer, 1903.

9. Adolf Mayer, Over de vermoedelijke oorzaak der „kringerigheid" genoemde ziekte der aardappelen. *Landbouwk. tijdschr.*, 1903.

10. Ritzema Bos, Phytopathologisch laboratorium „Willie Commelin Scholte." Verslag over de inlichtingen gegeven in 1898. *Landbouwk. tijdschr.*, 1899.

11. Ritzema Bos, idem 1900. *Eod. loco*, 1901.

12. Ritzema Bos, idem 1904. *Tijdschr. over plantenziekten*, Bd. XI, 1905.

13. Stoklasa, Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytopathologie. Hoppe-Seyler's *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, Bd. XXI, 1895.

14. Wehmer, Pilzkrankheiten der Land und Forstwirtschaftliche Kulturgewächse. *Centralbl. f. Bakt.*, 2 Abt., Bd. II, 1896.

15. Wehmer, Untersuchungen über die Kartoffelkrankheiten. *Centralbl. f. Bakt.*, 2 Abt., Bd. III, 1897.

16. Wehmer, Untersuchungen über die Kartoffelkrankheiten. *Centralbl. f. Bakt.*, 2 Abt., Bd. IV, 1898.

17. Laurent, Recherches expérimentales sur les maladies des plantes. *Ann. de l'Inst. Pasteur*, XIII, 1899.

18. Constantin, Etude comparative des tiges aériennes et souterraines des Dicotyles. *Ann. des sc. nat. Bat.*, 6me sér., t. XVI, 1883.

19. Constantin, Recherches sur la structure de la tige des plantes aquatiques. *Ibid.*, 6me sér., t. XIX, 1884.

20. Sauvageau, Sur les feuilles de quelques monocotylédones aquatiques. Thèse de Paris, p. 181, 1891.

21. F. C. Harrison, A bacterial rot of the potato caused by Bac. Solanisarpus. *Centralbl. f. Bakt.*, 2 Abt., Bd. XVII, 1906.

22. E. Verschaffelt, Réactions cicatricielles chez les Amaryllidées. *Rec. d. trav. bot. Néerl.*, vol. IV, 1907.

23. O. Appel, Kaiserl. biol. Anstalt f. Land- und Forstwirtschaft, Flugblatt N°. 36; *Deutsche landwirtsch. Presse*, Jahrg. XXXIII, 1906.

Explication des planches.

Planche X (pour la fig. 2, voir pl. XI).

Fig. 1. Foyer subérotique dans une Eigenheimer, entouré de cellules barrière. Dans cette figure, comme dans les suivantes, le tissu subéreux a été ponctué. (Obj. Leitz 3, oc. 4).

Fig. 3. Comme fig. 1, mais le foyer a filtré à travers les cellules barrière (*i*), et a formé des colonies (*k*) à l'extérieur. (Obj. Leitz 3, oc. 4).

Fig. 4. Commencement d'une subérose expérimentale. On voit nettement que le tissu reágit énergiquement en formant des cellules barrière. Dans les espaces intercellulaires on voit la masse granuleuse brune. (Obj. Leitz 6, oc. 4).

Planche XI.

Fig. 2. Tissu subérotique atypique. (Obj. Leitz 6, oc. 4). On voit nettement l'épaississement partiel des parois cellulaires, indiquant les centres de subérification. Le tissu subéreux est ponctué.

Planche XII.

Fig. 5. Partie d'un foyer subérotique avec formation énergique de cellules barrière et emprisonnement de la fécule. La subérification est indiquée par un ponctué (Obj. Leitz 6, oc. 4).

Fig. 6. Comme ci-devant; même grossissement. Pas de cellules barrière.

Fig. 7. Tout à fait comme la fig. 6.

Fig. 8. Partie marginale du tissu malade d'une pomme de terre rendue caverneuse par des bactéries. (Obj. Leitz 3, oc. 4).

Br = tissu „braunfleckig."

a = tissu dont les parois cellulaires sont faiblement subérifiées, mais résistent à l'acide sulfurique concentré; transition au tissu subérotique atypique.

k = tissu subérotique atypique passant vers la périphérie au tissu subérotique typique.

b = cellules présentant l'enkystement typique de la fécule, mais peu ou point de subérification.

c = tissu sain.

Planche XIII.

Fig. 9. Cellule d'un foyer subérotique, traitée à l'acide sulfurique concentré. (Obj. Leitz 6, oc. 4).

Fig. 10. Comme fig. 9.

Planche XIV (pour les figg. 15 et 16, voir pl. XV).

Fig. 11. Partie marginale d'un foyer très étendu dans une Rouge d'Allemagne subérotique. (Obj. Leitz 3, oc. 4).

ba = cellules barrière.

k = tissu subérotique typique.

c = tissu subérotique typique, il est vrai, mais dont les membranes enveloppant les grains de fécule sont moins épaisses.

Figg. 12 à 14. Image macroscopique de la subérose chez les Eigenheimers.

Fig. 17. Plan d'une Eigenheimer subérotique. Les différentes sections sont indiqueés par les chiffres 1 à 6. Pour bien faire voir les transitions 2 à 3 et 5 à 6, j'ai indiqué deux coupes *a* et *b*, dans un plan perpendiculaire à celui des sections 1 à 6. La coupe 7 est parallèle à *a* et *b* et sert à faire voir la fin de la tache. On remarquera le rapport entre la tache et la pelure.

Planche XV.

Figg. 15 et 16. Images macroscopiques de la subérose chez les Eigenheimers. Dans la fig. 16 on voit en *a* le rapport entre la tache et une petite blessure.

Fig. 18. Réaction cicatricielle d'un tubercule de pomme de terre, après une blessure stérile. (Obj. Leitz 3, oc. 4). Le tissu subéreux est ponctué.

Fig. 19. Foyer de subérose expérimentale, avec formation énergique de cellules barrière. Le tissu subéreux est ponctué. (Obj. Leitz 3, oc. 4).

Planche XVI.

Fig. 20. Partie d'un foyer subérotique expérimental avec emprisonnement de fécule. (Obj. Leitz 3, oc. 4).

Figg. 21 à 23. Images macroscopiques de la subérose expérimentale.

a = tissu traumatique de la coupe.

b = tissu traumatique de la piqûre.

Dans les trois figures on voit nettement qu'il s'est formé un tissu subérotique dans l'autre moitié que celle où la piqûre a été faite, et notamment juste en face de la piqûre. Chaque figure représente une coupe transversale et une coupe longitudinale, la première perpendiculaire à la piqûre, l'autre parallèle.

Fig. 21. Coupes long. et trans. de la pomme de terre *W* de la 1ère série.

Fig. 22. „ „ „ „ *L* „ „

Fig. 23. „ „ „ „ *V* „ „

Planche XVII.

Fig. 24. Pomme de terre rendue caverneuse par des bactéries.
h = caverne.
r = tissu „nassfaul" macéré, dont la destruction a donné naissance à la caverne.
br = tissu „braunfleckig".
k = tissu subéreux (subérotique atypique et typique).

Fig. 25. Coupe d'un foyer subérotique ramolli par Acrostalagmus cinnabarinus.
o = ouverture par laquelle le foyer communique avec l'extérieur.
s = pelure de la pomme de terre.
v = masse ramollie (fécule et détritus de parois cellulaires).
kr = bordure de tissu subérotique.

Fig. 26. Image macroscopique de la subérose expérimentale. Pomme de terre *A* de la 5e série infectée par Bact. punctatum. On voit nettement sur la figure que la tache se fonce de plus en plus vers la périphérie, comme conséquence d'une subérification de plus en plus forte.

Fig. 27. Foyer subérotique expérimental de la pomme de terre *G* de la 5e série. (Obj. Leitz 3, oc. 1). Le tissu subérifié est indiqué par des traits épais. *W* = tissu traumatique. On voit que cette inoculation donna lieu à un fort emprisonnement de fécule.

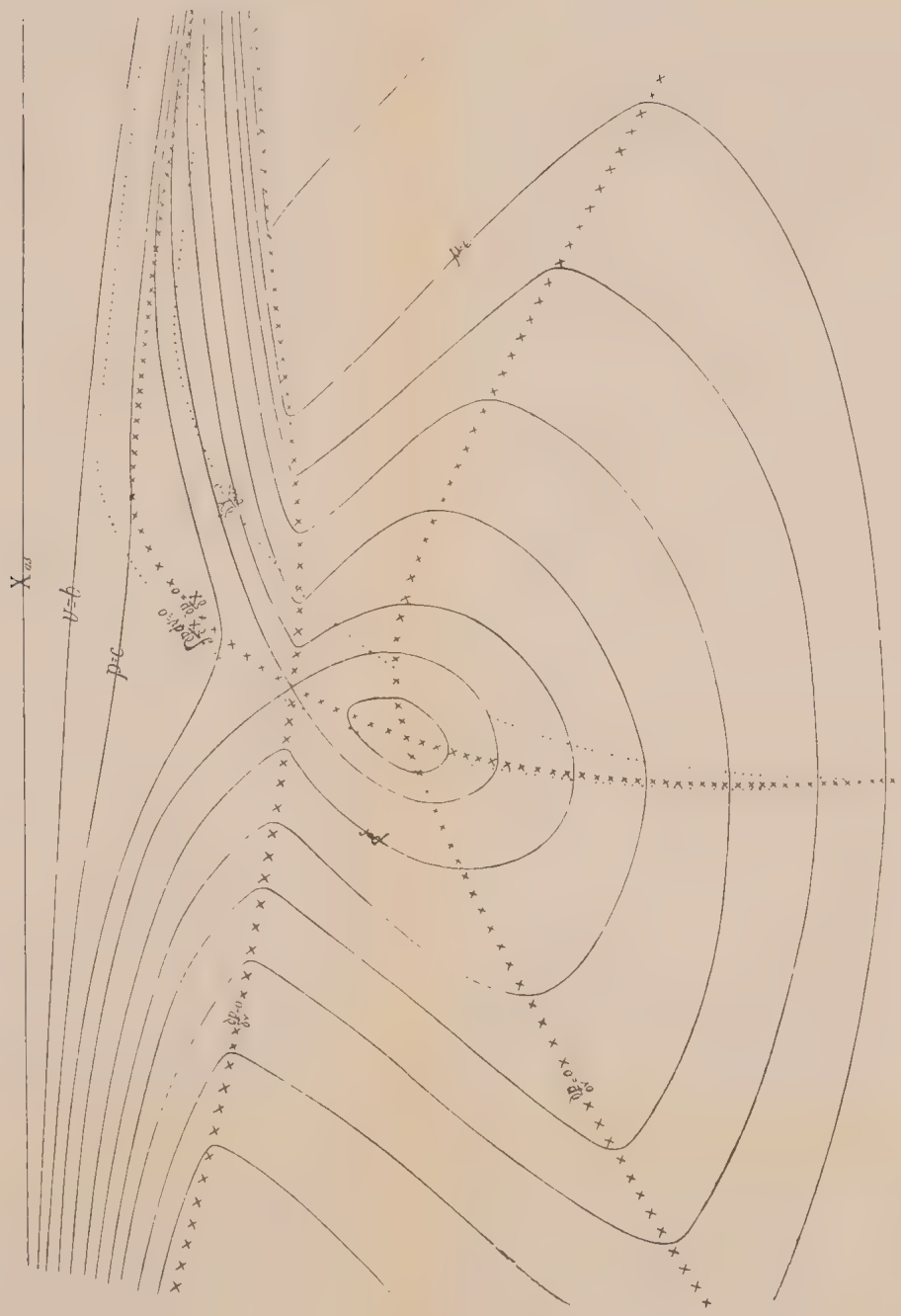
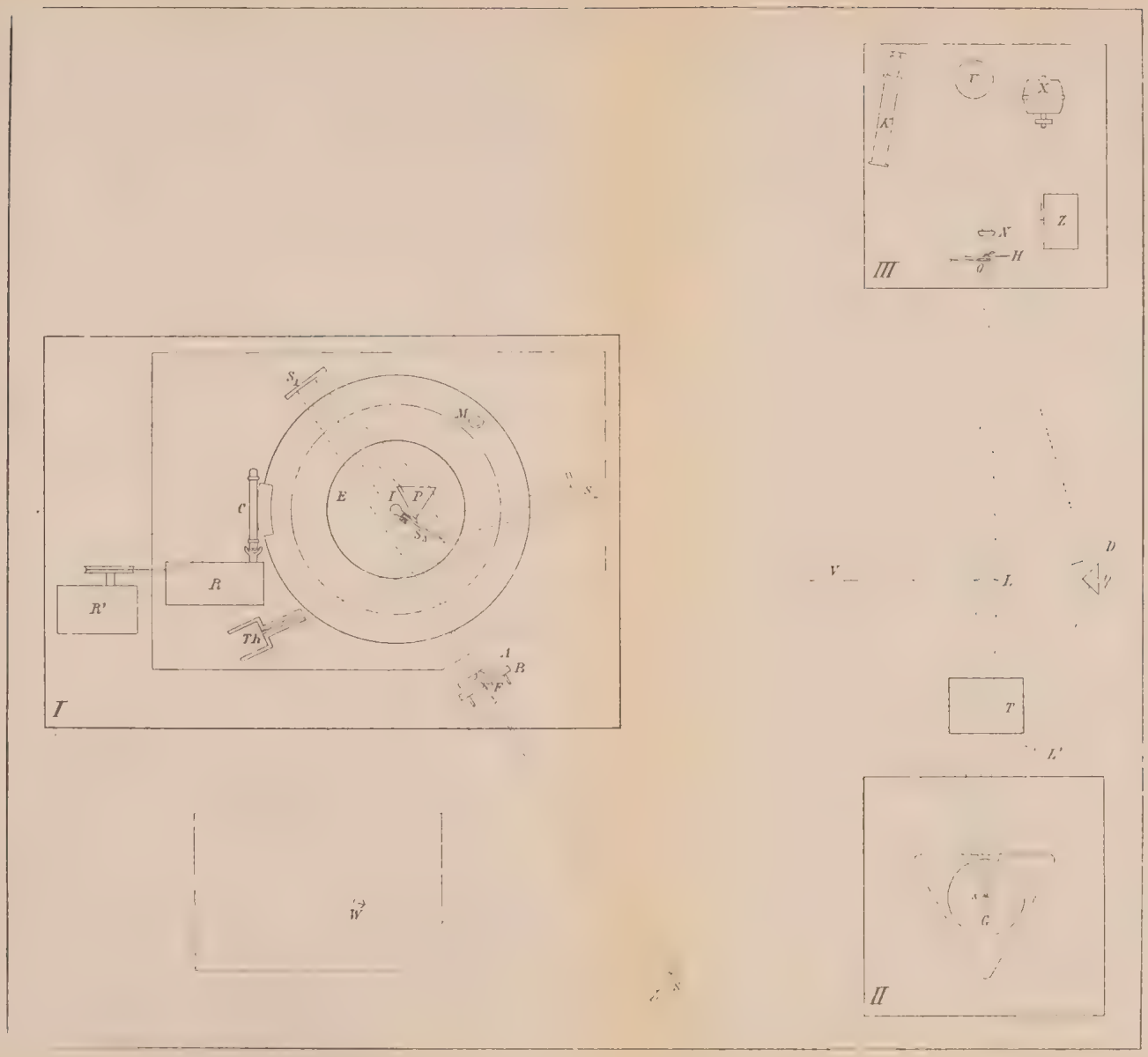


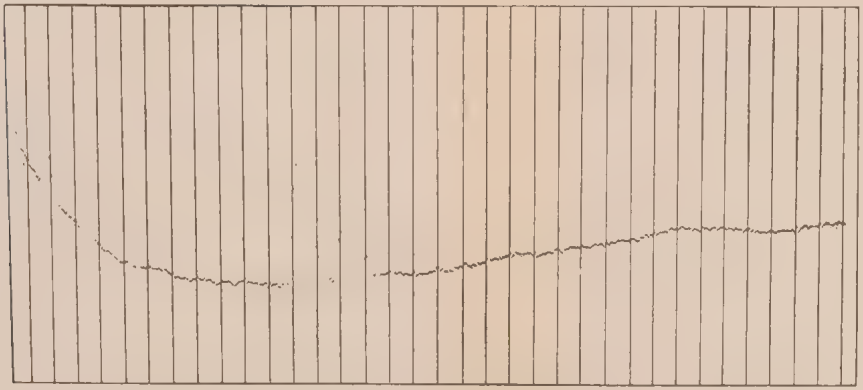
Fig. 1.

J. D. VAN DER WAALS. Contributions à la théorie des mélanges binaires.



W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.

Spectrogramme de la lampe Nernst.

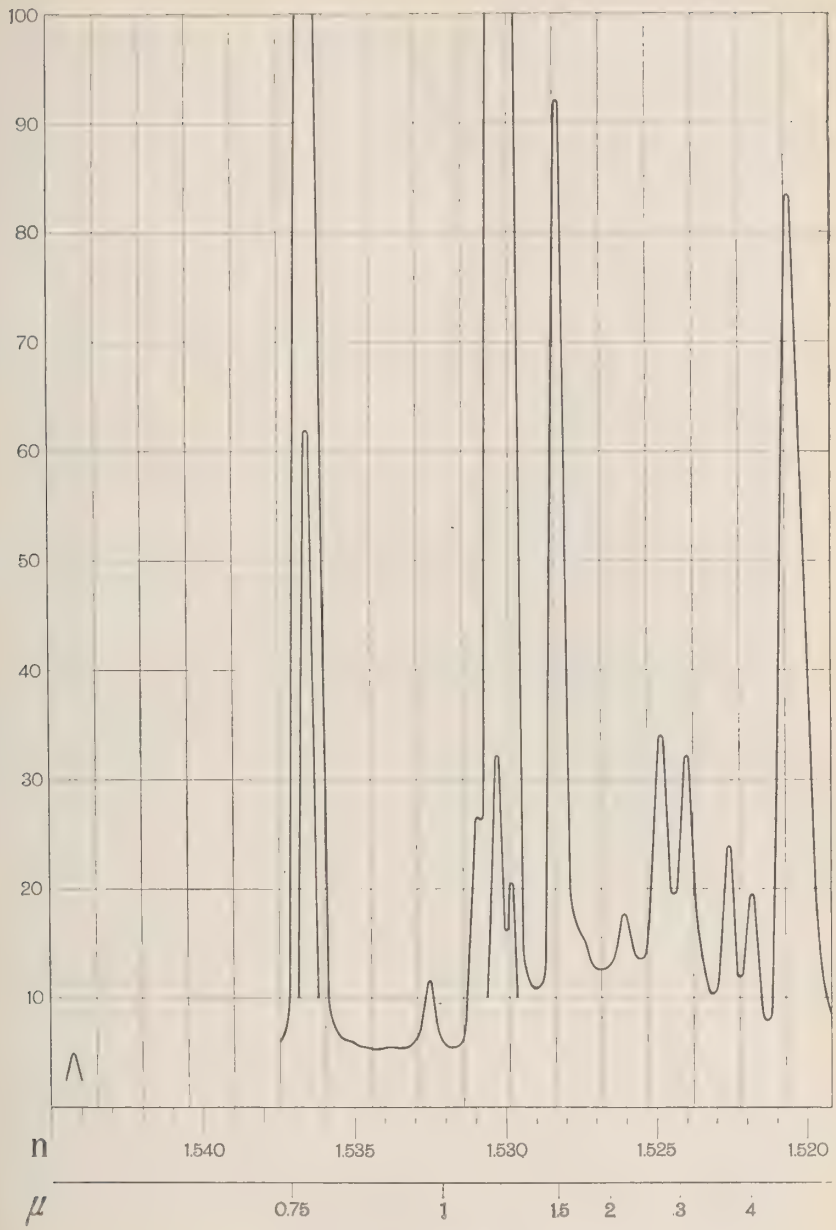


Spectrogramme de l'arc du mercure.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.

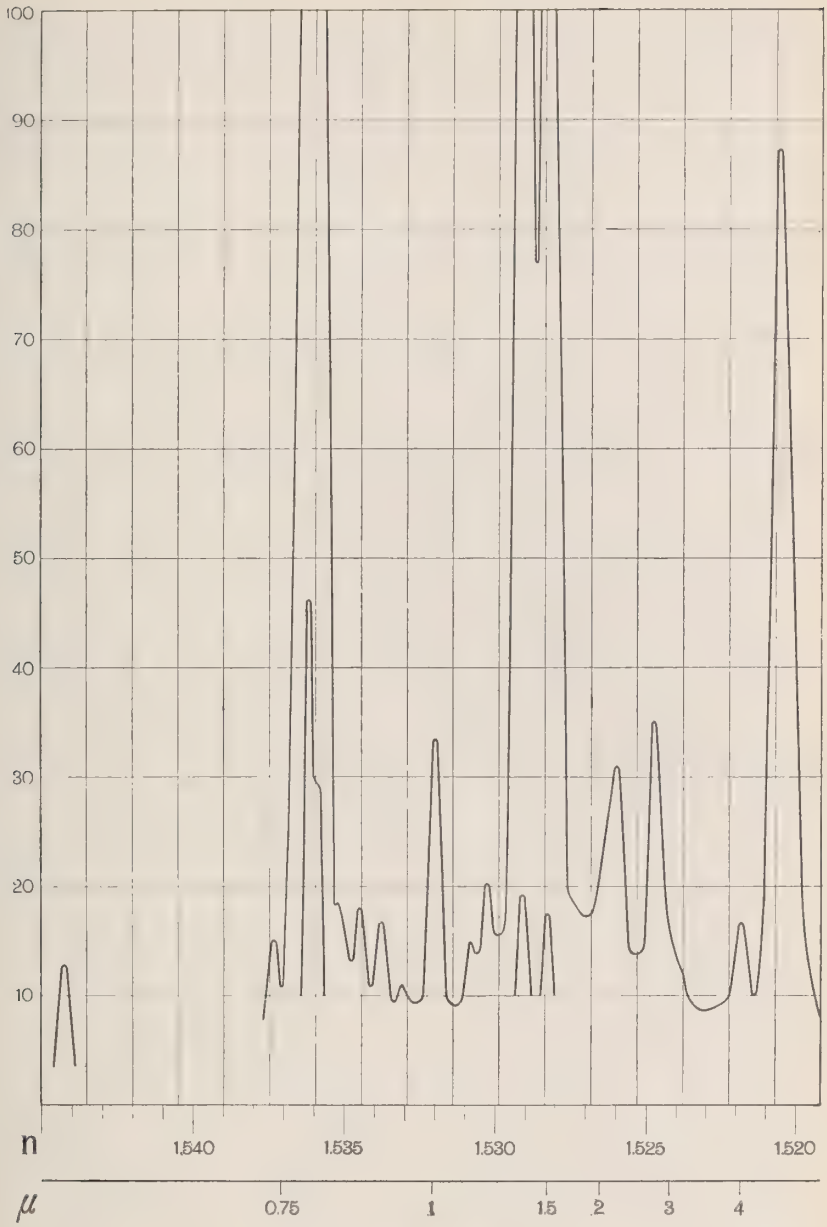
Sodium.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.



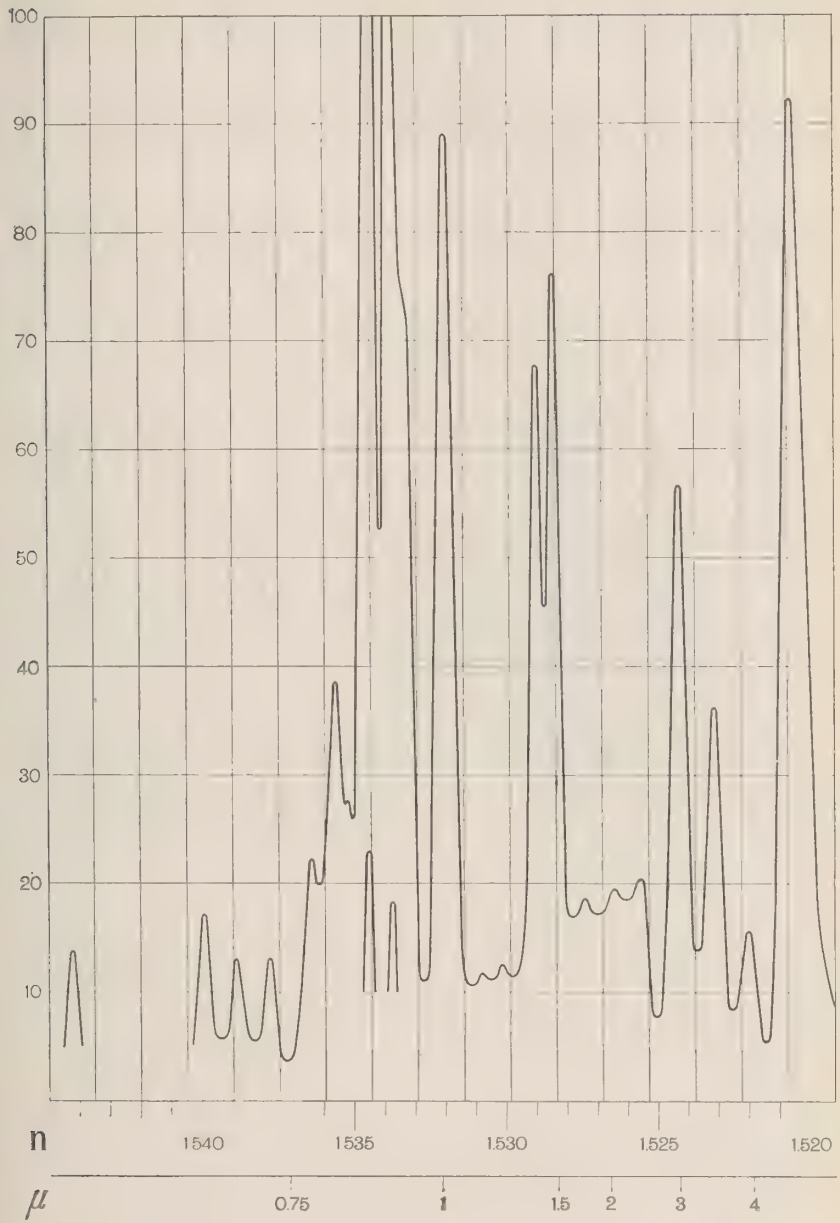
Potassium.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.



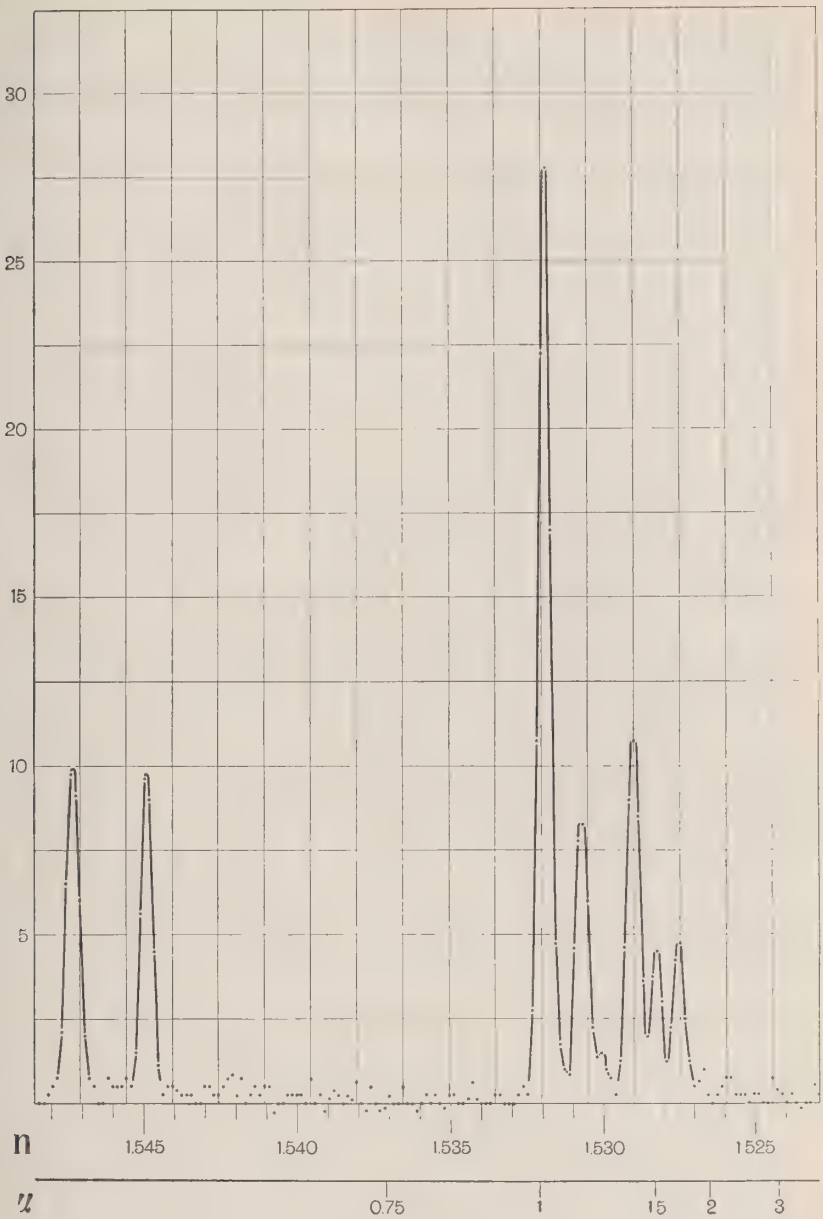
Rubidium.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.



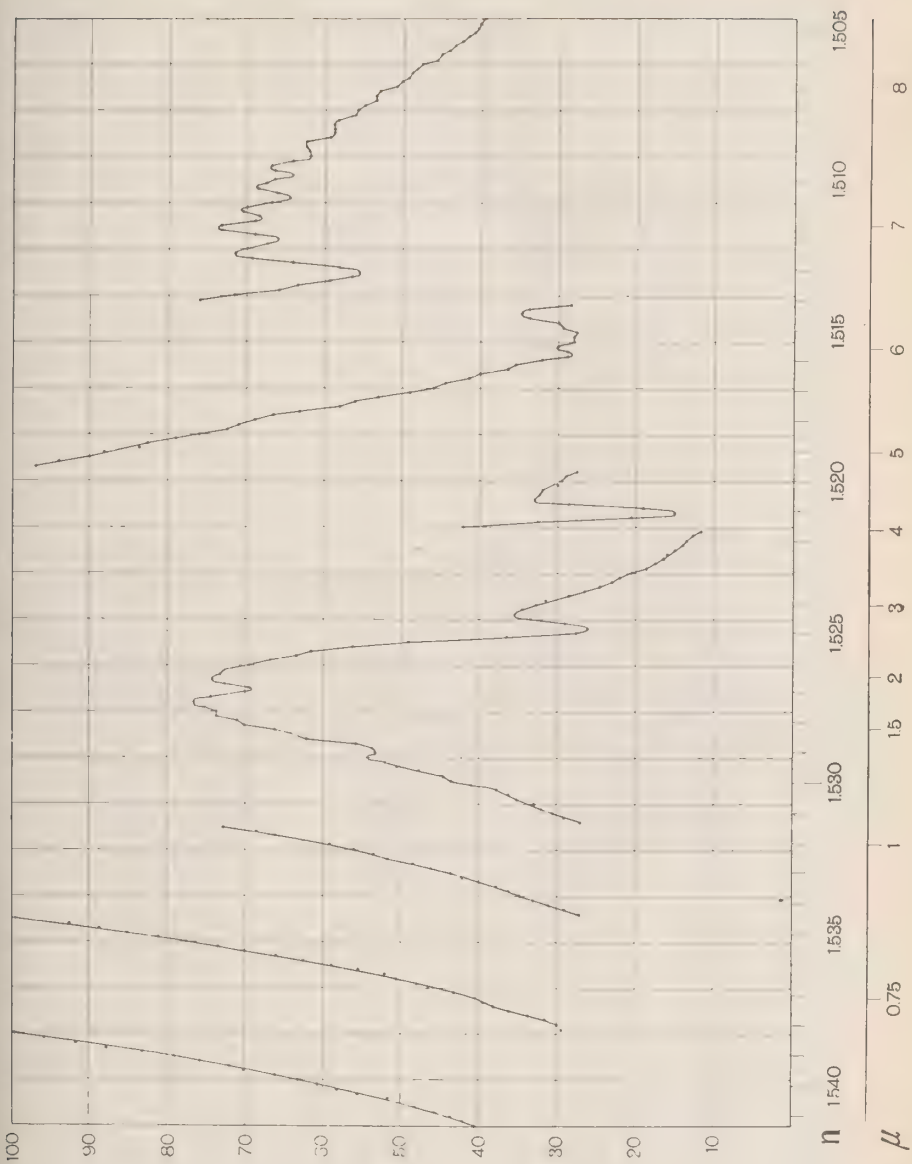
Césium.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.



Mercure.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.



Lampe Nernst.

W. J. H. Moll. Examen de quelques spectres infra-rouges.

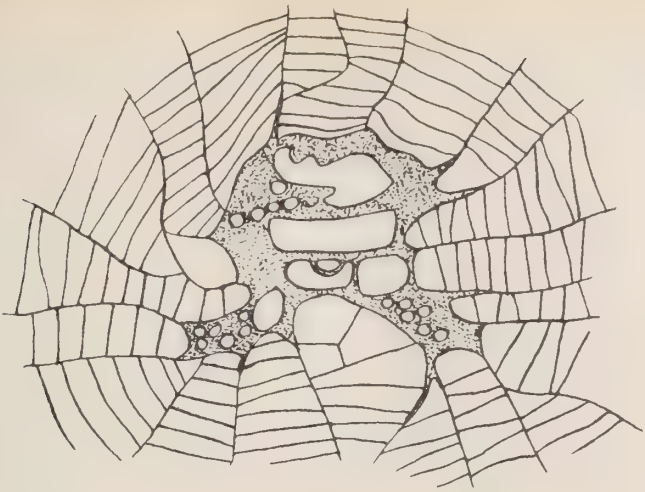


Fig. 1.

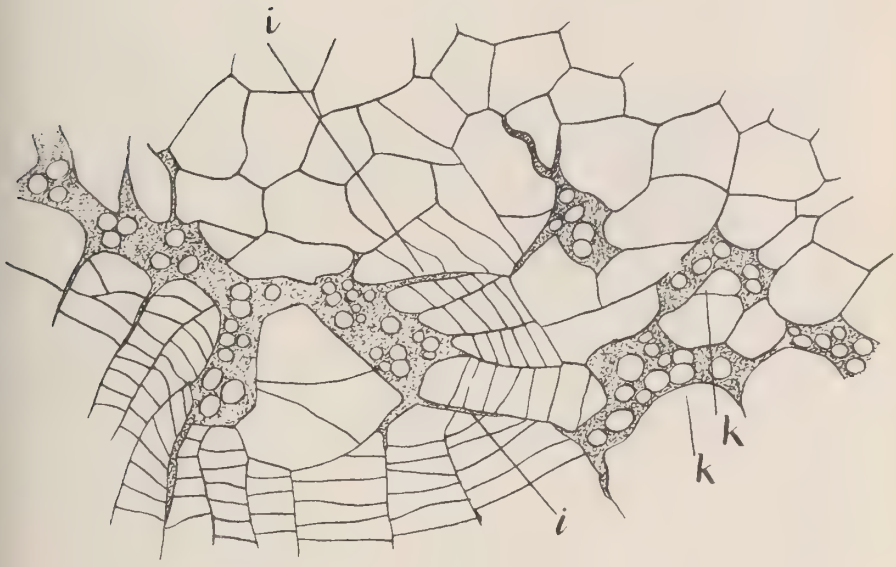


Fig. 3.

Fig. 4.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

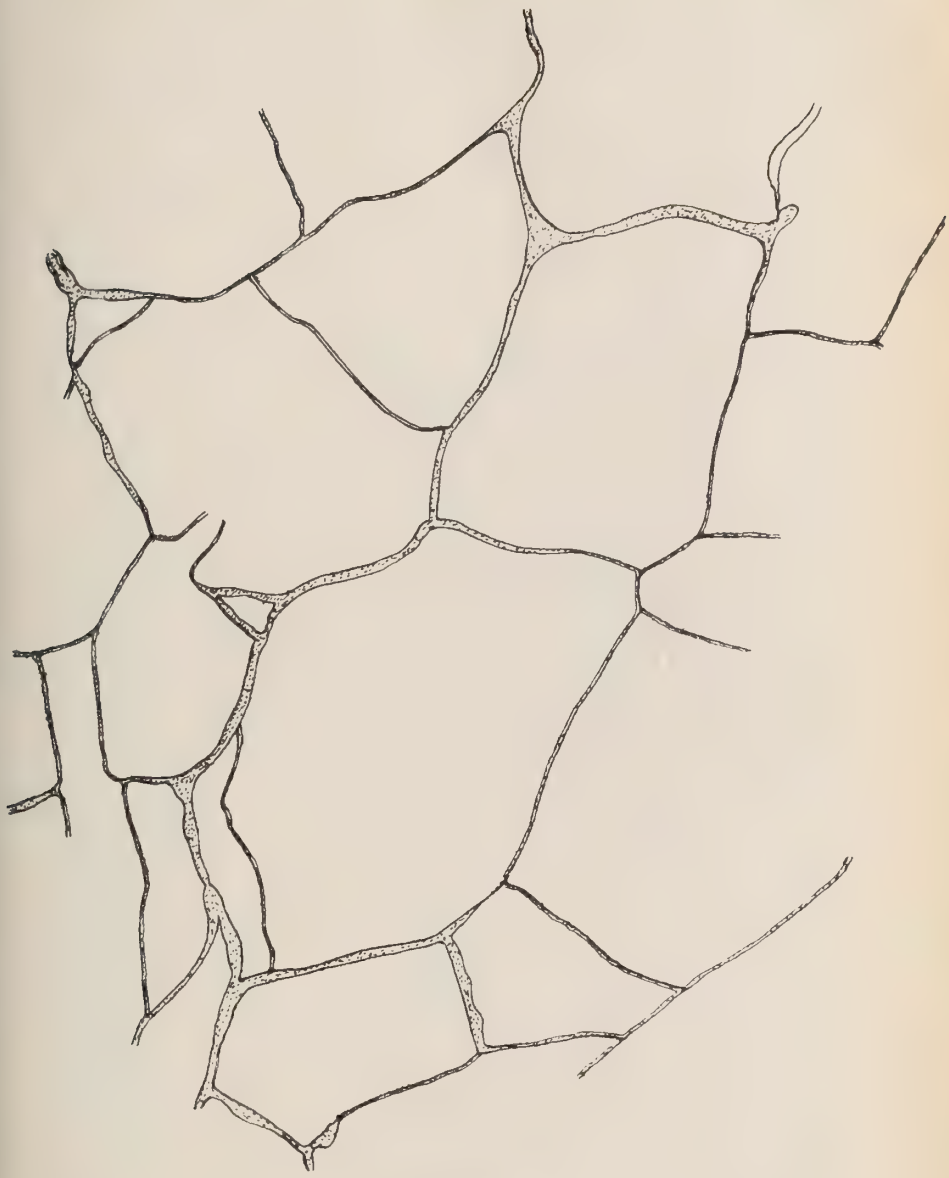


Fig. 2.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

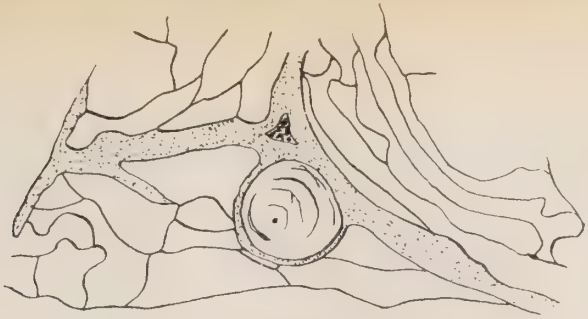


Fig. 5.

Fig. 6.

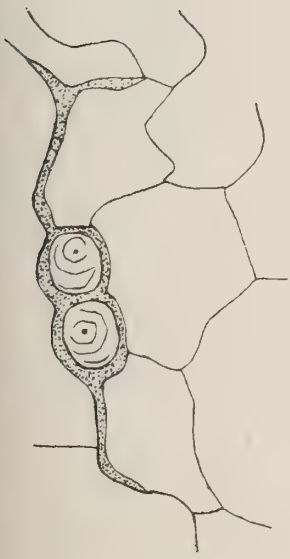


Fig. 7.

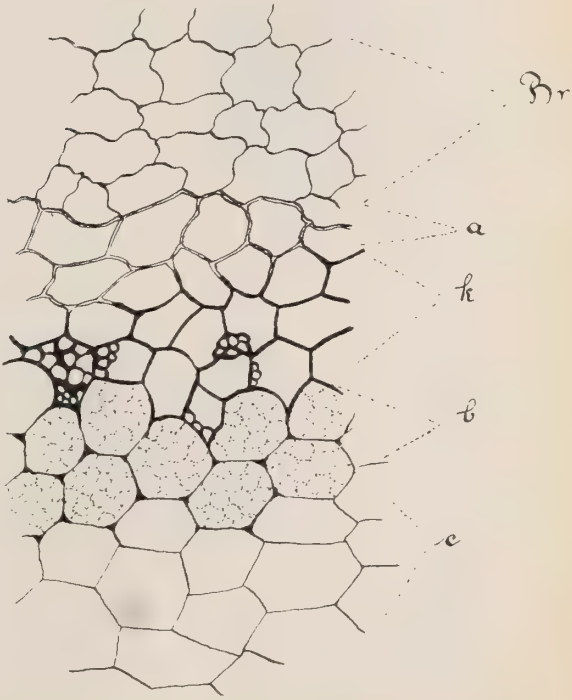


Fig. 8.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

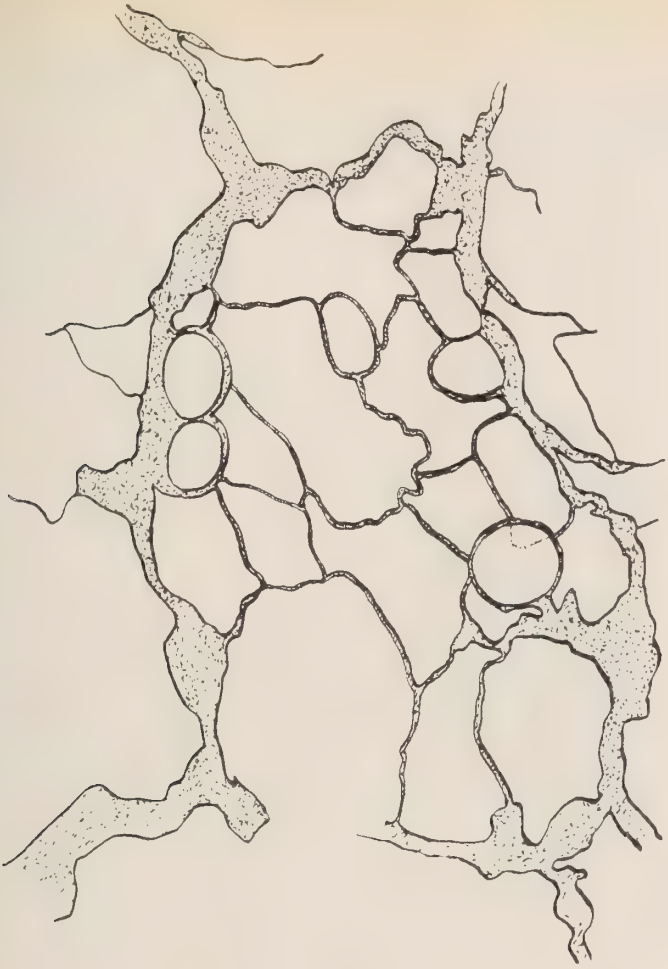


Fig. 10.

Fig. 9.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

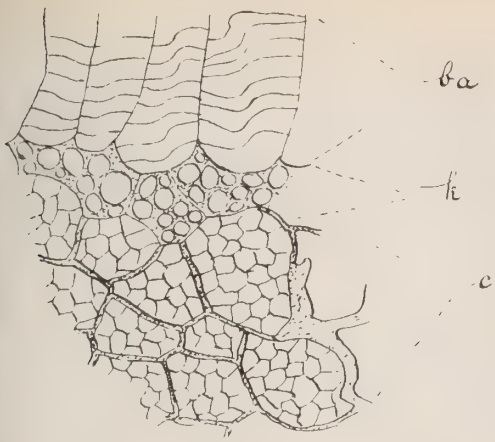
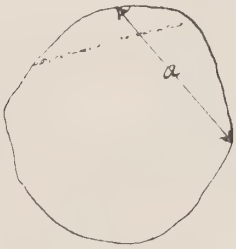


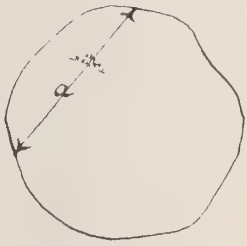
Fig. 11.

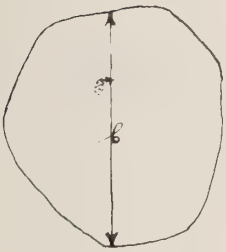
Fig. 12.

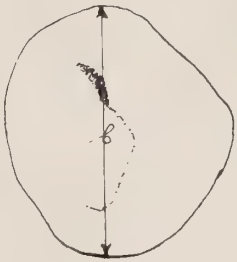
Fig. 13.

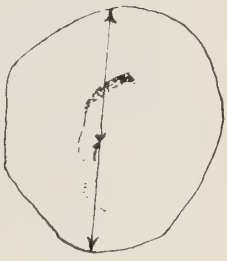
Fig. 14.

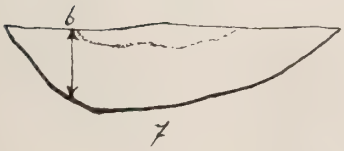


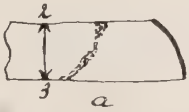












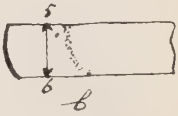


Fig. 17.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

Fig. 15.

Fig. 16.

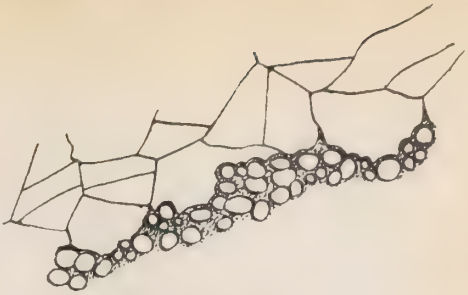


Fig. 18.

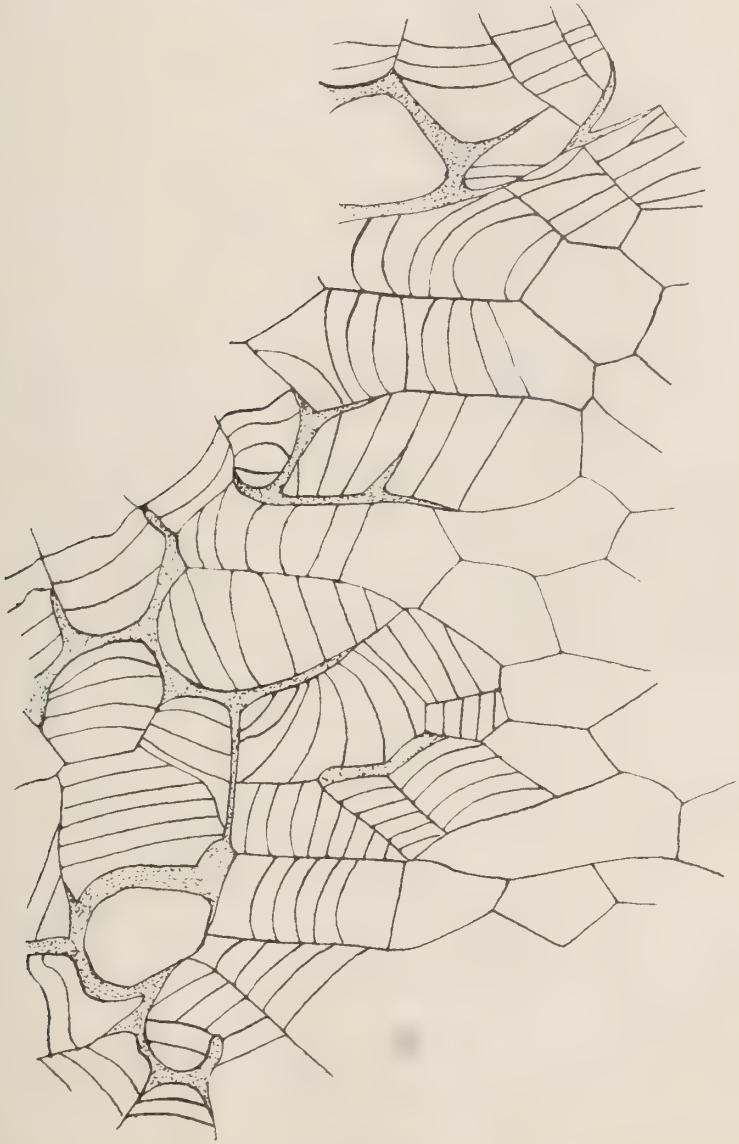


Fig. 19.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

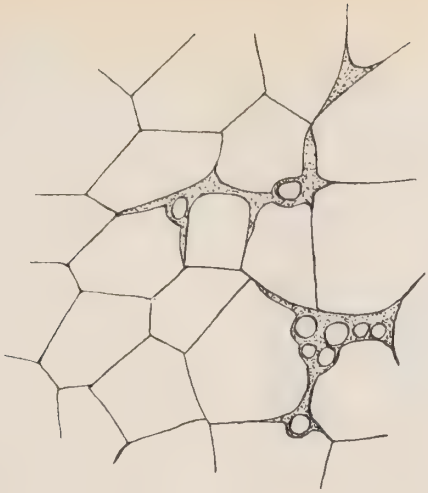


Fig. 20.

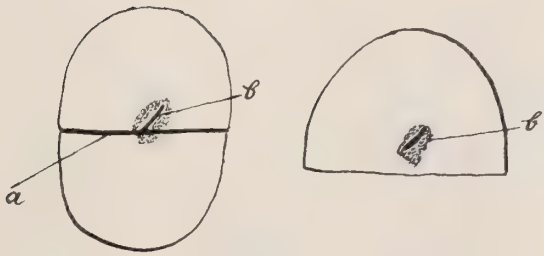


Fig. 21.

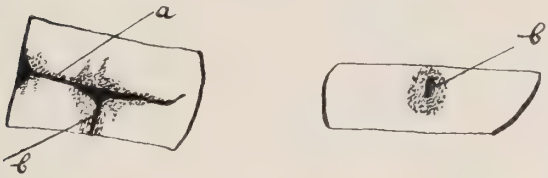


Fig. 22.

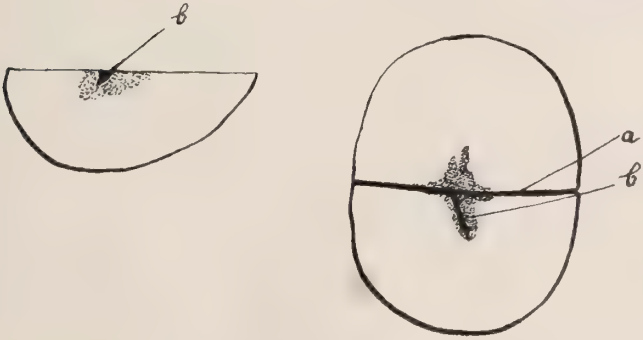


Fig. 23.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

Fig. 25.

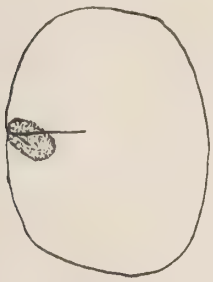


Fig. 26.

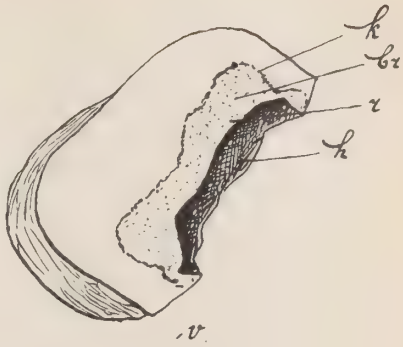


Fig. 24.

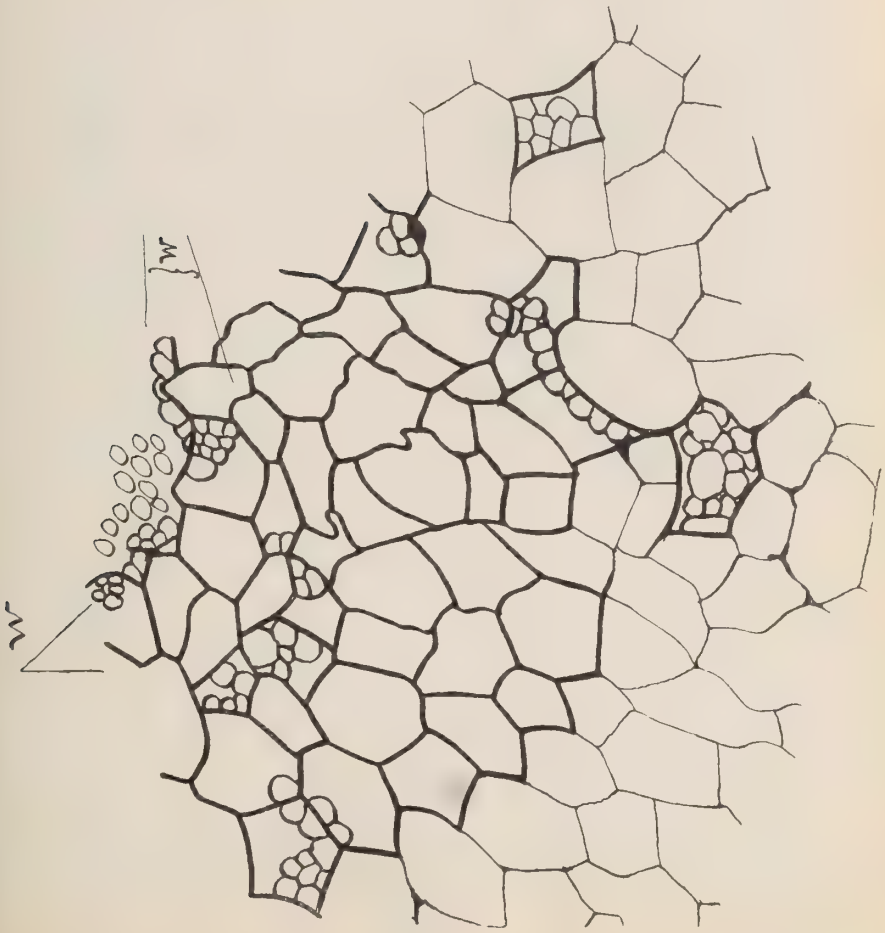


Fig. 27.

N. H. Swellengrebel. Sur la nature et les causes de la maladie des taches en couronne chez la pomme de terre.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

La ligne binodale.

On pourrait croire que l'on peut arriver à déterminer la ligne binodale par la voie suivante. La coexistence exige, en dehors de l'égalité de température, l'égalité de trois grandeurs encore, savoir p, q et $M_1\mu_1$. Si nous traçons aussi les lignes le long desquelles $M_1\mu_1$ reste constant, pour trouver un point d'une ligne binodale nous aurions à chercher les points satisfaisant à la condition, que les lignes p, q et $M_1\mu_1$ qui passent par un quelconque de ces points s'entrecoupent encore en un autre point du champ. Mais cette recherche serait excessivement pénible et donnerait des résultats fort peu intuitifs. Aussi ne suivrons-nous pas cette voie. Je désire pourtant faire quelques remarques au sujet de ce troisième groupe de lignes, que nous appellerons „lignes isopotentielles"; car il n'est pas du tout sans intérêt de savoir quelles sont les phases d'un système binaire pour lesquelles le potentiel moléculaire d'une des composantes est le même.

Les lignes isopotentielles.

La valeur de $M_1\mu_1$ est égale à $\psi - v\frac{d\psi}{dv} - x\frac{d\psi}{dx}$: par différentiation nous trouvons:

$$dM_1\mu_1 = -v\,d\frac{d\psi}{dv} - x\,d\frac{d\psi}{dx}$$

ou

$$d\,M_1\mu_1 = v\,dp - x\,dq.$$

[1]) Suite de la page 90.

Pour connaître l'allure d'une ligne isopotentielle, nous devons savoir quelle est la valeur de $\frac{dv}{dx}$ pour une pareille courbe; nous représenterons cette grandeur par le symbole $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot}$. Pour la valeur de cette grandeur nous trouvons l'expression

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = -\frac{v\frac{d^2\psi}{dx\,dv} + x\frac{d^2\psi}{dx^2}}{v\frac{d^2\psi}{dv^2} + x\frac{d^2\psi}{dx\,dv}},$$

qui peut encore s'écrire

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p \frac{\frac{v}{x} - \left(\frac{dv}{dx}\right)_q}{\frac{v}{x} - \left(\frac{dv}{dx}\right)_p}.$$

Il y a donc un lieu géométrique en tous les points duquel $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \infty$ et un autre où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = 0$. La première circonstance se présente là où $\frac{v}{x} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$, c. à d. que ce premier lieu géométrique est la série des points où des droites émanant de l'origine touchent les lignes p. Par contre $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = 0$ si $\frac{v}{x} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$; aux points de la ligne spinodale, où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$, on a donc aussi $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$.

La forme du lieu géométrique $v = x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ diffère suivant que les lignes p ont l'allure qu'elles ont dans la bande de gauche de la figure générale (fig. 1, pl. I), ou celle qu'elles ont dans la bande moyenne ou dans la bande de droite. Comme l'allure des lignes p est modifiée par la température, la valeur de T aura donc aussi une influence sur le lieu géométrique en question.

Plaçons-nous d'abord dans la bande de gauche, à une valeur de T inférieure à T_{h_1} et aussi à T_{h_2}. Dans ces conditions on peut mener de l'origine des tangentes à toutes les lignes p. Les points de contact du côté des petits volumes forment alors une serie continue de points, qui

commence par le point où la branche liquide de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ coupe le 1er axe, et s'éloigne de plus en plus de cette courbe, à mesure qu'elle se rapproche du 2d axe, mais restant toujours à des volumes plus petits que ceux de la courbe mentionnée. Les points de contact du côté des grands volumes forment également une série continue de points, qui commence par le point où la branche vapeur de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ coupe le 1er axe, et s'éloigne également de cette courbe à mesure qu'elle se rapproche du 2d axe. Cette série de points correspond à des volumes plus grands que la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$. Lorsqu'une ligne isopotentielle passe par une pareille série de points, elle est donc parallèle à l'axe des v. Le lieu géométrique des points où une ligne isopotentielle est parallèle à l'axe des x, et que l'on trouve en menant de l'origine des tangentes aux lignes q, est une courbe composée d'une seule branche, qui, aux petits volumes, partant d'un certain point du 1er axe, traverse le champ en se dirigeant vers le point $v = b$ et $x = 1$. Mais l'allure de cette courbe est fort variable, et dépend de l'allure plus ou moins compliquée des lignes q. Sans entrer dans d'autres détails, nous remarquerons seulement que, si l'allure des lignes q est celle que l'on observe dans le cas où il n'y a pas de lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la courbe en question n'a aucun point commun avec la précédente; mais s'il y a un lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et qu'il coupe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, la courbe le long de laquelle $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = 0$ circule autour de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et coupe deux fois la courbe le long de laquelle $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \infty$. Ces deux points d'intersection sont de nouveau d'une grande importance pour l'allure des lignes d'égal potentiel. La ligne qui passe par un de ces deux points a encore une fois la forme d'une boucle; c'est le point situé à droite; le point à gauche fait de nouveau fonction de point double, autour duquel circulent une série de lignes isopotentielles fermées. Le fait que c'est dans ce cas le point situé à droite qui est le noeud de la boucle est lié à cette circonstance que toutes les lignes d'égal potentiel aboutissent au point $v = b$ et $x = 1$. Sur la ligne

$v = b$, $M_1\mu_1$ est infini et positif, et sur le second axe $M_1\mu_1$ est égal à l'infini negatif. Au point $v = b$, $x = 1$, la valeur du potentiel pour la première composante doit donc être indéterminée. En aboutissant à ce point toutes les lignes d'égal potentiel sont tangentes à la ligne $v = b$. La fig. 15 est une représentation schématique de l'allure des lignes d'égal potentiel, dans le cas de non-miscibilité à l'état liquide. Le premier axe est coupé ou touché par les lignes isopotentielles de tout ordre. Si $v = \infty$, $M_1\mu_1 = -\infty$. Si v diminue, $M_1\mu_1$ augmente jusqu'à ce qu'au point où la pression est maxima $\left(\frac{dp}{dv} = 0\right)$ le potentiel atteint sa plus grande valeur. Si v décroît davantage, le potentiel diminue, jusqu'à ce qu'on atteint le point limite de l'état instable, où l'on a de nouveau $\frac{dp}{dv} = 0$. En ce point $M_1\mu_1$ est un minimum. Si l'on atteint $v = b$, $M_1\mu_1 = \infty$. Pour des volumes très grands $M_1\mu_1$ est approximativement égal à $MRT \log \frac{1-x}{v}$, si nous négligeons une fonction de T, que l'on omet d'ordinaire dans la construction de la surface ψ pour une valeur déterminée de T; on voit d'après cette forme de $M_1\mu_1$ que les portions de lignes isopotentielles qui, aux grands volumes, partent du 1er axe, peuvent être considérées à peu près comme des droites, qui sont dirigées vers le point $x = 1$, $v = 0$. Si la ligne de même potentiel part du volume v_1, l'équation des portions initiales est $v = v_1\,(1-x)$. Si v_1 était égal à ∞, donc $M_1\mu_1 = -\infty$, la valeur de $M_1\mu_1$ serait égale à l'infini négatif à $v = \infty$ pour toutes les valeurs de x, tout comme le long de tout le second axe. La règle d'après laquelle, aux grands volumes, les portions initiales des lignes isopotentielles peuvent être considérées comme des droites, resulte déjà de la loi de Dalton, en vertu de laquelle chacune des composantes d'un mélange gazeux se comporte comme si elle était seule présente dans le volume. Si $v = v_1\,(1-x)$, la densité de la première composante reste constante, et il en est de même des grandeurs qui sont déterminées par la densité, telles que la pression et le potentiel. Si les circonstances sont telles que le suppose la fig. 15, il y a évidemment aussi un lieu géométrique où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{M_1\mu_1} = 0$, et ce lieu est de nouveau une ligne en forme de boucle, passant par le noeud des lignes isopotentielles. Si le lieu géométrique $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ ne coupe pas l'autre $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$,

toutes les lignes d'égal potentiel présentent la forme simple qu'elles ont dans la fig. 15, à gauche et à droite.

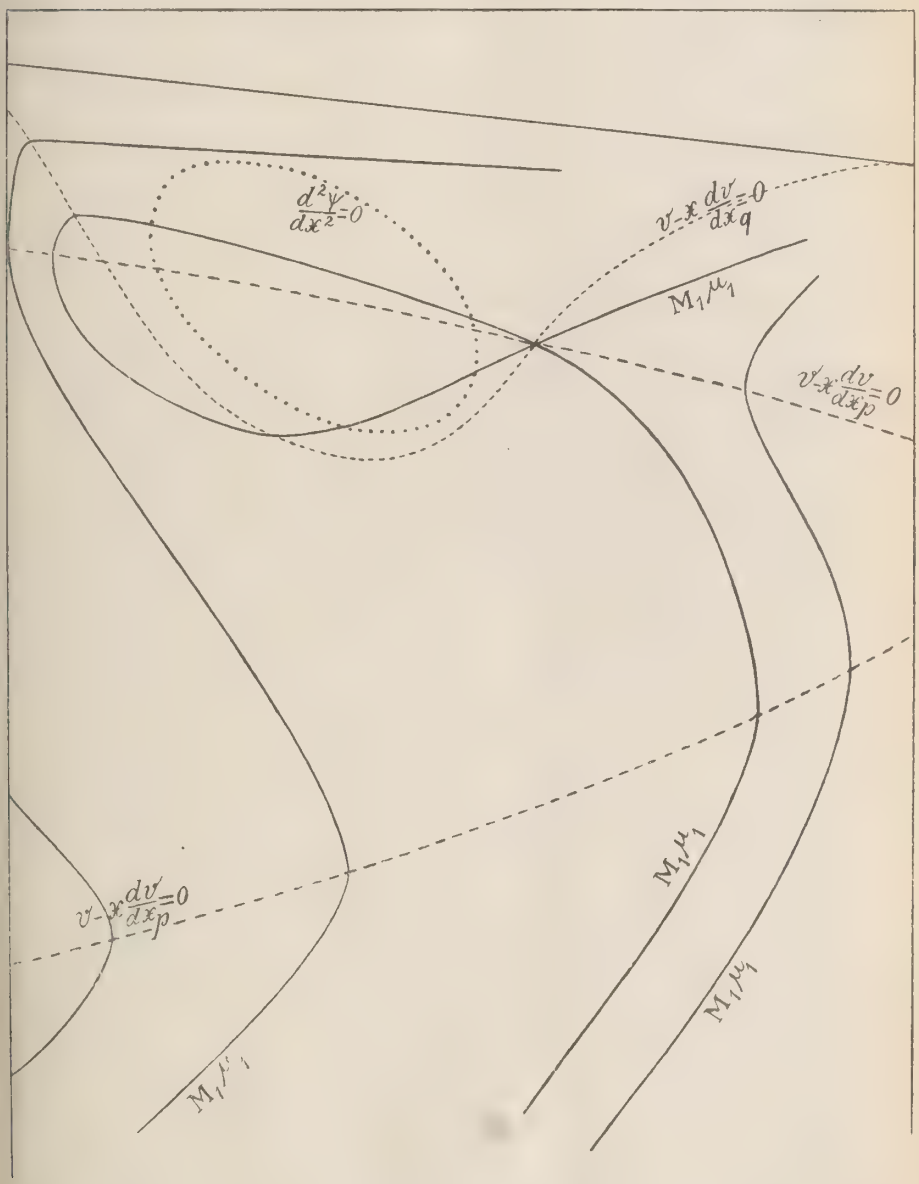


Fig. 15.

Si nous prenons la bande de gauche à une valeur de T supérieure à T_{k_2}, le lieu géométrique $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ subit une modification. Les deux branches de $\frac{dp}{dv} = 0$ se sont fusionnées, et de même les deux branches du lieu géométrique se fusionneront; mais, comme les deux courbes sont extérieures à $\frac{dp}{dv} = 0$, le point de raccordement correspondra à une valeur de x plus grande que celle du point de raccordement des branches de $\frac{dp}{dv} = 0$. Ce fusionnement doit se produire en un point d'inflexion d'une ligne p, ce que l'on reconnaît immédiatement si dans une figure p répondant aux circonstances considérées on mène les tangentes partant de l'origine, et on voit en même temps que le point de contact est situé sur une ligne p dont la valeur est maxima. Le point de fusionnement en question est donc un point d'inflexion d'une ligne p où la tangente passe par l'origine. L'équation différentielle $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$, où l'on considère v comme fonction de x et p, donne pour l'équation de ce lieu géométrique:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{x\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_x - x\frac{d^2v}{dp\,dx}}.$$

Les lignes isopotentielles de degré inférieur ont alors perdu les points où elles sont verticales et ont pris une allure très simple. Le volume diminuant, elles ne reviennent plus vers des valeurs plus petites de x.

Choisissons en second lieu une tranche du milieu, où les deux courbes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$ s'entrecoupent en deux points. Bien que les deux branches de $\frac{dp}{dv} = 0$ restent entièrement séparées, il n'en est pas nécessairement ainsi des deux branches de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$. On constate aisément que la branche supérieure n'est située au-dessus de $\frac{dp}{dv} = 0$

que depuis $x = 0$ jusqu'au nœud de la boucle des lignes p. Pour des valeurs plus grandes de x elle est située plus bas. De même la branche inférieure de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ n'est située au-dessous de $\frac{dp}{dv} = 0$ que de $x = 0$ jusqu'à l'x du point double. Cette branche inférieure passe par le point double, et à une valeur plus grande de x elle est au-dessus de $\frac{dp}{dv} = 0$. Les deux branches se fusionnent dès que l'on peut trouver une ligne p, dont la tangente au point d'inflexion est dirigée vers l'origine. Si à la température critique minima la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ présente un point de scission, la courbe $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ reste limitée à la portion de gauche et se forme à une valeur de x plus petite que celle qui correspond au point de scission. Mais si la bande s'étend bien loin à droite, la portion de droite de $\frac{dp}{dv} = 0$ peut contenir une portion fermée de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$, le sommet correspondant à une certaine valeur de x et l'ouverture étant du côté de $x = 1$. Même pour les bandes situées tout à fait à la droite on a toujours que $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ est à l'intérieur de $\frac{dp}{dv} = 0$, de sorte que si $\frac{dp}{dv} = 0$ ne s'étend plus sur toute la largeur, il doit en être de même de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$.

Si nous examinons l'allure du lieu géométrique $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$, là où les lignes isopotentielles sont horizontales, dans une pareille tranche médiane et aussi dans une tranche de droite, nous voyons, en examinant les figures 5 et 6 (pp. 13 et 14), qu'aussi longtemps que la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ fait défaut, ou bien, si elle est présente, pour tous les points extérieurs à cette courbe, le lieu géométrique en question reste confiné à des volumes plus petits que ceux de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Si $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ coupe la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, le lieu géométrique en question

passe par ces points d'intersection. A l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ la ligne $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ correspond à des volumes plus grands que ceux de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Mais on ne doit pas s'attendre alors à observer une intersection de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ et $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$. Alors il n'est pas non plus question d'une ligne isopotentielle en forme de boucle. Il en eut été autrement si nous avions considéré aussi l'allure de $M_2\mu_2$. Mais cette étude peut être considérée comme superflue, puisque nous connaissons l'allure des lignes q, c. à d. de $M_2\mu_2 - M_1\mu_1$ et de $M_1\mu_1$. Nous n'avons certainement pas épuisé ainsi toutes les propriétés de l'allure des lignes isopotentielles, mais, comme nous ne nous servirons pas de ce troisième groupe de lignes pour déterminer l'allure de la ligne binodale, je crois pouvoir me borner aux communications que je viens de faire.

Pour déterminer l'allure des lignes binodales, nous ferons usage de l'équation de la page 199, savoir:

$$d\,M_1\mu_1 = v\,dp - x\,dq.$$

Mais faisons d'abord deux remarques. Parmi toutes les lignes dont on parle dans une théorie de mélanges, ce sont les isobares et la binodale qui sont les plus importantes, parce qu'elles sont accessibles à l'observation directe. Bien que la compréhension parfaite des choses exige que nous sachions, qu'au-dessous d'une certaine température les isothermes d'une substance simple contiennent des portions instables, et que nous puissions indiquer les limites de ces portions instables, la détermination des points d'équilibre de coexistence est ce qu'il y a de plus important au point de vue expérimental. De même, dans le cas d'un système binaire, il faut que l'on sache qu'il y a des phases instables et que l'on en connaisse les limites, donc la ligne spinodale; mais bien plus importante encore est la connaissance de la ligne binodale, et c'est sa détermination qui doit être considérée comme le but final de toutes les considérations, parce que cette ligne peut être l'objet de recherches expérimentales, et que les résultats déduits de nos considérations ne peuvent être soumis au contrôle de l'expérience que pour autant qu'ils se rapportent à la ligne binodale. On peut dire qu'il n'y a

d'exception que pour les points de plissement, à l'existence desquels on peut conclure sans qu'il soit besoin de considérer la ligne binodale. Nous devons remarquer aussi que l'expérience ne permet même pas de réaliser la ligne binodale toute entière. La ligne binodale peut présenter des parties situées dans la région instable, et d'autres qui sont métastables. C'est ce que j'ai déjà fait remarquer dans ma Théorie Moléculaire (Cont. II, p. 14), mais cela résulte d'une façon plus générale et plus complète des dessins qui accompagnent mes notes aux pages 284 et 483 du tome X de ces Archives. On voit en même temps combien la complication de la ligne binodale peut être grande, même si la ligne spinodale s'écarte à peine de la forme ordinaire; au point que si on veut juger du degré de complication d'un pli d'après la ligne spinodale ou d'après la ligne binodale, on arrive à des résultats fort différents.

C'est ainsi que la considération des propriétés de la ligne binodale m'a conduit à parler d'un pli principal et d'un pli latéral. De même, en ne regardant que la ligne binodale et ses droites nodales, on peut parler d'un pli transversal et d'un pli longitudinal, tandis que la considération de la ligne spinodale nous amène à les considérer tous deux comme ne formant qu'un seul pli. Et pourtant, pour éviter toute confusion, il est bon de n'employer qu'une seule terminologie. Pour le moment il me paraît recommandable, dans le choix du nom, de fixer surtout son attention sur la ligne spinodale, et de laisser de côté la partie, parfois présente, qui enveloppe la portion concave-concave de la surface ψ. S'il n'y a pas de point de plissement sur la ligne spinodale, ou un seul, réalisable, on pourrait donner au pli le nom de pli normal. S'il y a en outre deux points de plissement *hétérogènes*, on pourrait parler d'un pli anormal, ou bien, comme je l'ai fait dans la première partie de ce travail, d'un pli complexe. Si la ligne spinodale s'est divisée à une certaine température, ce qui peut arriver si la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ se segmente, il y a deux plis, dont l'un peut être appelé le pli de droite et l'autre le pli de gauche. Si la division résulte d'une séparation des courbes $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, on pourrait distinguer les plis par les noms de „pli transversal" et „pli longitudinal". Chaque fois que la division en deux plis se produit, il se forme deux points de plissement *homogènes*. Au passage d'un pli normal à un pli complexe il vient deux points de plissement hétérogènes. Si l'on voulait exprimer

des propriétés de la ligne binodale, on pourrait peut être imaginer d'autres noms encore, mais je pense que dans ce cas on ferait bien de dire expressément qu'on le fait pour attirer l'attention sur la forme particulière de la ligne binodale.

Dans le cas d'une substance unique l'équation $d M_1\mu_1 = v\,dp - x\,dq$ se simplifie et devient $d M_1\mu_1 = v\,dp$; sous cette forme elle conduit à la construction du point de coexistence. Cette construction peut être effectuée directement en choisissant comme axes un axe p et un axe $M_1\mu_1$, en quel cas on obtient une courbe qui se coupe elle-même (Cont. II, p. 4, fig. 1); ou bien on peut choisir comme axes un axe v et un axe p et appliquer la règle de Maxwell. Dans ce dernier cas on peut se figurer que l'équation $d M_1\mu_1 = v\,dp$ soit mise sous la forme $d M_1\mu_1 = d(pv) - pdv$, dont l'intégrale est

$$(M_1\mu_1)_b - (M_1\mu_1)_a = (pv)_b - (pv)_a - \int_a^b pdv.$$

Pour qu'il y ait coexistence il faut $(M_1\mu_1)_b = (M_1\mu_1)_a$ et $p_a = p_b = p_{coex}$, de sorte que l'on obtient:

$$p_c(v_b - v_a) = \int_{v_a}^{v_b} p\,dv.$$

Dans le cas d'un mélange binaire on obtient pour la détermination de la coexistence, donc pour la détermination des points de la ligne binodale, la même relation simple

$$dM_1\mu_1 = vdp,$$

si en effectuant la construction on suit la série de points pour laquelle $dq = 0$, c. à d. une ligne q.

Si nous nous figurons que nous voulons appliquer la règle de Maxwell, nous dessinons, en suivant la ligne q, la valeur de p qui correspond à chaque valeur de v, et nous cherchons combien de fois nous pouvons tracer une droite parallèle à l'axe v, de telle manière que $p(v_b - v_a) = \int_a^b pdv$. Si cela n'est possible qu'une seule fois, les extrémités de cette droite font connaître la valeur de v pour les phases qui peuvent

coexister, et la hauteur de cette droite au dessus de l'axe v donne la valeur de la pression pour ce couple de phases coexistantes; alors la ligne q choisie ne coupe pas d'autres branches de la courbe binodale. Mais il se peut qu'on puisse mener ainsi plusieurs droites, notamment si la ligne q choisie coupe 4 fois la ligne binodale, ou s'il y a 6 points de la binodale sur la ligne q choisie. Afin de vérifier si cela peut se produire 0, 1, 2 fois ou davantage, on doit voir en tout premier lieu si la ligne q choisie coupe oui ou non la courbe spinodale, et, si elle la coupe, combien il y a de points d'intersection. En effet, chaque fois qu'une ligne q coupe la courbe spinodale, il y a sur la ligne q, au point d'intersection, un maximum ou un minimum de pression. En ces points de la ligne spinodale, il y a une ligne p qui touche la ligne q choisie, et par deux points situés de part et d'autre de la ligne spinodale il passe une même ligne p, qui a une valeur de p plus grande ou plus petite que celle de la ligne p qui est tangente. C'est ainsi que dans la fig. 7 (p. 49) il y a, sur la ligne q_1, un maximum de pression au point 4 et un minimum au point 2; mais pour un volume plus grand que celui du point 4 la pression est toujours plus petite qu'en 4, et d'autant plus petite que v est plus grand; et aux points de cette même ligne q où v est plus petit la pression est toujours plus grande qu'en 2, et d'autant plus grande que nous nous rapprochons davantage du commencement de la ligne q_1, où $p = \infty$. Si nous construisons maintenant p comme fonction de v, la ligne p a une forme analogue à celle d'une isotherme ordinaire. Pour $v = \infty$, $p = 0$ et il y a un maximum et un minimum de pression, et pour $v = b$ on a $p = \infty$. La règle de Maxwell est alors applicable, mais une fois seulement.

Cette ligne q_1 contiendra donc deux points de la ligne binodale. Dans la fig. 7 il en sera ainsi pour toute ligne q. Pour la ligne $q = \infty$, c. à d. pour la première substance, nous trouvons les phases coexistantes de cette substance et pour $q = -\infty$, ou pour la seconde substance, les phases coexistantes de cette seconde composante. Si partant d'un certain point du diagramme v, x on dessine simultanément deux courbes donnant p comme fonction de v, savoir la courbe p que l'on obtient en suivant la ligne q qui passe par le point choisi, et celle que l'on obtient en restant à la même valeur de x, pour toutes les valeurs de v plus petites que celle au point considéré la 2e courbe a toujours des valeurs de p plus grandes que la première. Ainsi, dans la fig. 7, pour la même valeur de v, en un point situé plus à gauche, vers lequel se dirige la

ligne q, la pression est plus petite que pour x constant. Supposons que le point d'où nous partons soit un point de la ligne binodale, situé du côté de la vapeur. Alors, si nous appliquons aux deux courbes la règle de MAXWELL, il résulte de la circonstance que p est plus grand pour la courbe correspondant à x constant, d'abord que la ligne de MAXWELL pour cette ligne p est plus haute que pour celle que nous obtenons en suivant la courbe q, et en second lieu que du côté de la vapeur la ligne binodale correspondant à une valeur donnée de x passe par des volumes plus grands que ne le seraient les volumes de la vapeur, si chaque mélange se conduisait comme une substance simple. Il en est de même pour les petits volumes, du côté du liquide. Tout comme la ligne spinodale est extérieure à la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, la ligne binodale est extérieure aux points qui représenteraient les phases coexistantes si chaque mélange se comportait comme une substance simple. Ces propriétés résultent d'ailleurs immédiatement de la surface ψ.

Dans la fig. 7 *b* (p. 50) ce sont seulement les lignes q d'ordre inférieur qui coupent la ligne spinodale. La ligne q de l'ordre le plus élevé qui ait encore des points communs avec la ligne spinodale, notamment des points coïncidents, est celle qui passe par le point de plissement. Si nous suivons cette ligne q, nous trouvons que les pressions maxima et minima se confondent, et si nous représentons p comme fonction de v, nous obtenons une ligne qui a une tangente horizontale au point de plissement, et y présente en même temps un point d'inflexion, tout comme une isotherme ordinaire au point critique. Cette remarque s'applique à tout point de plissement, même s'il est caché; mais alors le point particulier de la ligne p, où $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_q$ sont nuls, est situé sur la portion instable. Il y a encore une troisième possibilité pour la situation de ce point particulier, savoir qu'il soit situé sur ce que nous pourrons appeler la branche liquide de la ligne p, comme nous allons le voir tantôt.

Prenons maintenant le cas de la fig. 8. (p. 55,) et choisissons-y une ligne q qui coupe 4 fois la ligne spinodale, comme c'est le cas pour une des lignes q qui y sont dessinées. Si nous suivons cette ligne q en commençant à un grand volume, nous rencontrons la ligne spinodale, à un volume encore assez grand, en un point où p a une valeur maxima; au second point, où la ligne q quitte le domaine instable pour la première

fois, il y a un minimum de pression. Au troisième point, où la ligne q pénètre de nouveau dans le domaine instable, il y a de nouveau un maximum de pression, et au quatrième point, où elle quitte définitivement ce domaine, il y a encore un minimum de pression. Pour pouvoir dessiner convenablement p comme fonction de v, nous devons connaître la valeur de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$. Or:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v \left(\frac{dx}{dv}\right)_q + \left(\frac{dp}{dv}\right)_x;$$

et cette équation peut encore être mise sous la forme suivante:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = -\frac{\frac{d^2\psi}{dv^2}\frac{d^2\psi}{dx^2} - \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dx^2}}.$$

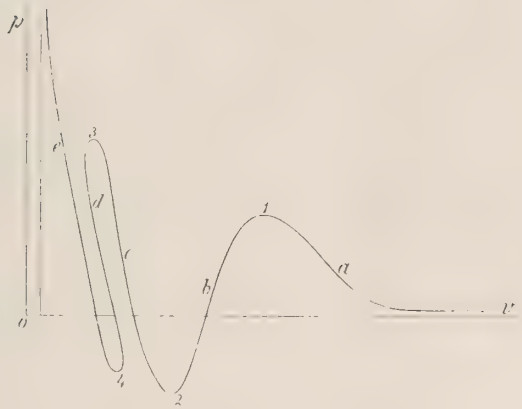


Fig. 16.

Cette forme prouve que $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ n'est positif dans la partie instable que si $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est positif. Si $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ est négatif dans la partie instable, et au point où la ligne q coupe la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ on a $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = \infty$. La fig. 16 donne la représentation schématique de p comme fonction de v, le long de cette ligne q.

Nous avons à examiner maintenant combien de points de la ligne binodale sont situés sur cette ligne q. Dans cette discussion je représenterai par a la branche à droite du point 1, par b la branche entre 1 et 2 etc. Le nombre de fois que la règle de MAXWELL peut être appliquée est égal au nombre de combinaisons deux à deux de 4 grandeurs. Ainsi la branche a peut être combinée, non avec la branche b, mais bien avec c, d et e. La branche b peut être combinée avec d et e. Et enfin la branche c avec e. Cela ne veut pas dire que dans ces cas l'application de la règle de MAXWELL peut toujours être effectuée. Nous y reviendrons tantôt en parlant d'autres lignes q. Mais pour la ligne q choisie ici, ces 6 lignes de MAXWELL peuvent réellement être tracées, et dans ces conditions la ligne q doit couper 12 fois la binodale. On trouve ces 12 points d'intersection dans la fig. 17. Dans cette figure la ligne q présente la même allure que dans la fig. 8. Elle coupe 4 fois la ligne spinodale, tracée dans la même figure. Elle passe par un volume maximum et par un volume minimum. Entre les points où le volume est maximum et minimum on doit se figurer le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$.

Dans cette même figure 17 la ligne binodale est indiquée à diverses reprises par le signe *bin*, parce que sa forme est très compliquée. On peut décomposer par la pensée cette ligne binodale en deux parties. D'abord la partie que nous pourrions appeler la binodale vapeur-liquide. La branche liquide de cette portion a une allure régulière, mais la branche vapeur a la forme connue, avec deux points de rebroussement. La ligne nodale, qui appartient au point de rebroussement γ, a son autre extrémité au point γ où la branche liquide de cette binodale traverse la spinodale. De même les deux points indiqués par δ correspondent, comme extrémités d'une même ligne nodale. Le reste de la ligne binodale est une courbe fermée. Ce qui est important dans cette partie de la courbe binodale, ce sont en premier lieu les deux points de plissement hétérogènes P_1 et P_2. Les points à droite et à gauche de P_1 sont situés dans la région stable, ceux qui sont placés de part et d'autre de P_2 sont situés dans la région instable. Si nous suivons la branche à droite de P_1, nous traversons la ligne spinodale au point α, et à ce point il en correspond un autre α, à l'autre extrémité de la ligne nodale du premier point; en ce second point α la ligne binodale présente encore une fois un point de rebroussement. En ce second point

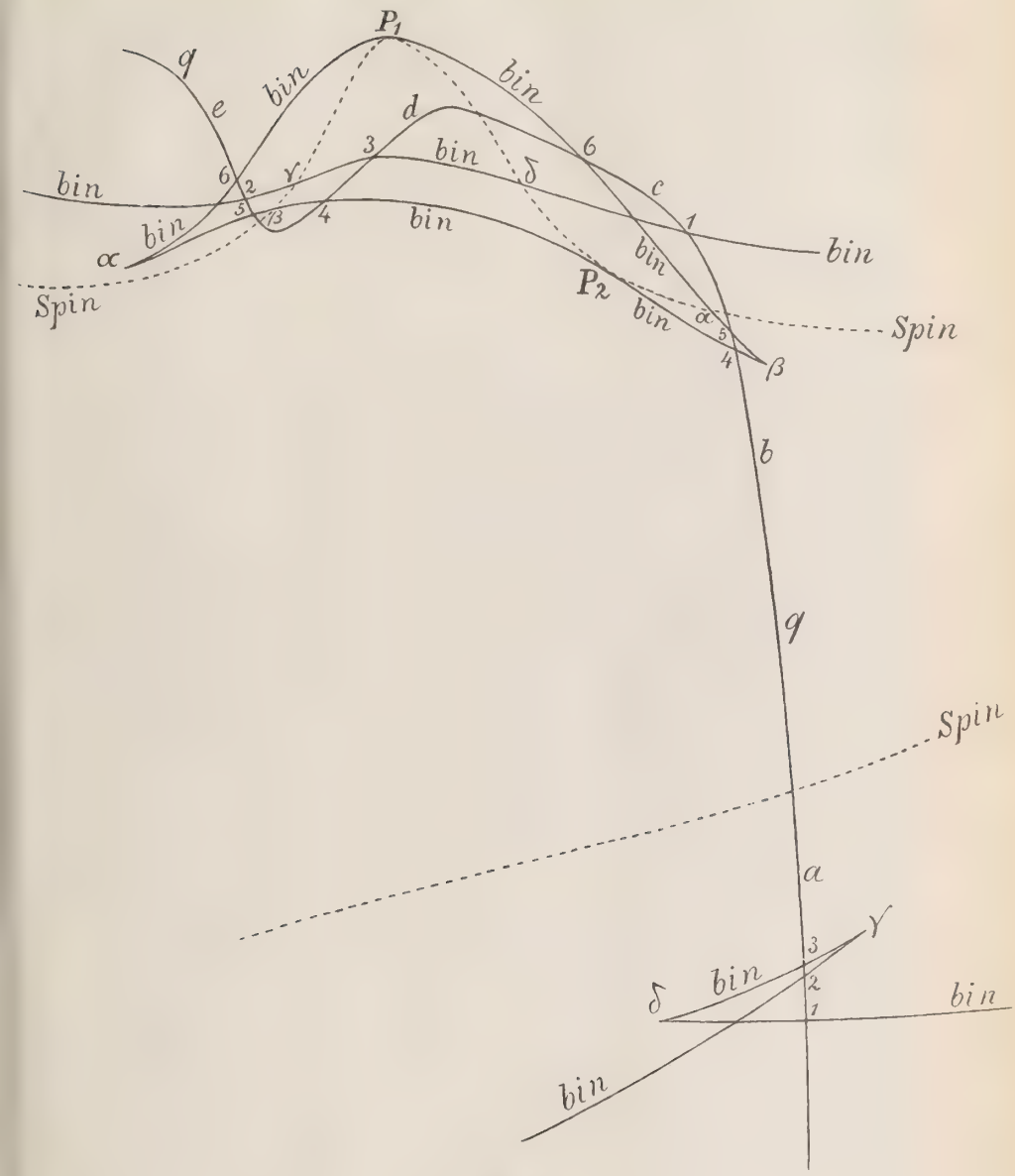


Fig. 17.

α la binodale revient vers des valeurs plus grandes de x, et si β est le point où elle rencontre la spinodale, il correspond à ce point un second

point β, où la branche de droite présente un rebroussement. A partir de ce point le reste de la ligne binodale n'a plus que des points dans la région instable, et les points situés entre les deux points β sont des extrémités de lignes nodales qui vont en se rapprochant et coïncident en P_2.

Si pour trouver les 12 points où la ligne q considérée coupe la binodale nous appliquons la règle de MAXWELL à la partie de la figure p qui contient les branches a, b, c, nous obtenons les points indiqués par 1. Si nous y ajoutons la branche d, l'égalité entre les aires au-dessus et au-dessous de la droite serait rompue, si nous conservions la même droite, notamment la somme des aires au-dessus de la droite serait trop grande. Il s'ensuit que nous devons tracer la droite plus haut. Pour les points de la binodale qui sont déterminés par la combinaison de a avec d, la pression est donc plus élevée, tandis que les volumes sont tous deux plus petits que ceux des points correspondants 1, ainsi que l'indique la figure. Les points déterminés par cette combinaison sont représentés par 3. Ajoutons maintenant encore la branche e; la pression doit s'abaisser de nouveau. Nous obtenons ainsi les points indiqués par 2. Nous verrons tantôt que la pression en 2, bien qu'ayant diminué, est encore plus grande qu'aux points 1. Par combinaison de b avec d, toutes deux des branches situées dans la région instable, nous déterminons les points 4; et après addition de la branche e les points 5, où la pression doit être plus faible qu'en 4. Il reste enfin la combinaison de c et e. Or la ligne q que nous avons choisie est placée de telle façon que la branche e reste à droite des points où il y a équilibre de trois phases. Il s'ensuit déjà que, si nous avons bien construit la ligne p dans la fig. 16, l'application de la règle de MAXWELL à la combinaison (c, e) doit fournir une pression plus grande pour les points 6 que pour les points 1; mais il en résulte en même temps que pour les points 2 (combinaison a, e) la pression est comprise entre p_1 et p_6, de sorte que $p_2 > p_1$. Mais ces 12 points ne sont pas tous réalisables. Chaque fois qu'une branche instable intervient, les nœuds déterminés par la combinaison sont irréalisables. Donc les points 3 (combinaison a, d), les points 4 (combinaison b, d) et les points 5 (combinaison b, e) ne sauraient être réalisés en aucune circonstance. Des 12 points, il y en a ainsi déjà 6 qui tombent parce qu'ils appartiennent à des équilibres de coexistence instables. Des 6 points restants il faut encore retrancher les points 2, si l'on exclut aussi les états métastables. En resumé,

nous déterminons donc les points suivants par les combinaisons indiquées à côté.

points	combinaison	
1	a, c	stable
2	a, e	métastable
3	a, d	instable
4	b, d	instable
5	b, e	instable
6	c, e	stable.

Pour trouver tous les points de la ligne binodale, il faudrait traiter de la même façon toutes les lignes q. Pour le premier composant ($q = -\infty$) la ligne p est l'isotherme ordinaire, et il en est de même du deuxième composant ($q = +\infty$). A mesure que la valeur de q augmente, il faut que la ligne p subisse une transformation graduelle telle, qu'elle passe de la première forme à la seconde. On peut admettre qu'à des volumes très grands ces formes extrêmes se confondent. Il en est d'ailleurs de même de toutes les formes intermédiaires. La modification se borne principalement aux petits volumes, et dans le cas $b_1 = b_2$ on pourrait admettre encore la même conclusion pour les volumes très petits. Aussi longtemps que l'ordre de la ligne q (voir figg. 4 et 8, pp. 40 et 55) est encore assez bas pour que cette ligne ne passe pas même par le point inférieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la ligne p a encore l'allure ordinaire d'une isotherme. Ce n'est qu'au moment où la ligne q touche le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ qu'il se présente un point particulier dans la branche instable. Pour ce point de contact $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = \infty$, mais de part et d'autre de ce point $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ est encore positif. Pour un ordre de q un peu plus élevé, le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est coupé deux fois, et l'on peut indiquer dans la ligne p deux points où la branche instable est verticale. Entre ces deux points $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ est négatif. Mais néanmoins la ligne p ne présente que trois branches, de sorte que la règle de Maxwell ne peut être appliquée qu'une seule fois; nous ne trouvons alors que deux points de

la ligne binodale, savoir un point donnant un volume liquide et situé à gauche de la figure, et un point donnant un volume gazeux et situé bien plus à droite, mais restant pourtant assez à gauche du point double de la branche vapeur de la ligne binodale. Du côté de la vapeur, la ligne q ne coupe alors la binodale en aucun autre point. Si la valeur de q s'élève davantage, il apparaît un troisième point particulier sur la branche instable de la ligne p, notamment lorsque la ligne q commence à avoir quatre points communs avec la ligne spinodale. Tel sera le cas si elle passe par le point de plissement caché P_2 (fig. 17, p. 213). Elle

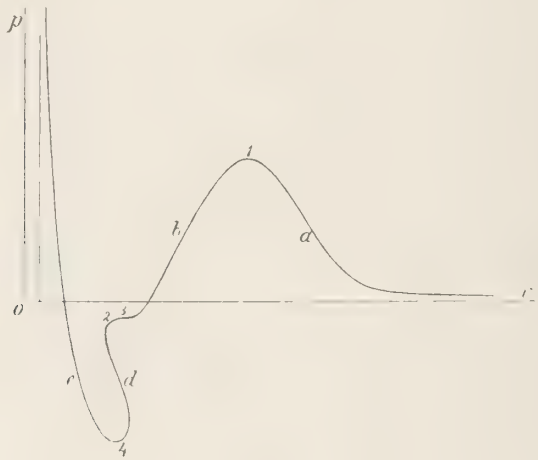


Fig. 18.

touche alors la ligne spinodale, mais de telle façon que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ a le signe contraire de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{spin}$. La règle qui dit qu'en un point de plissement la ligne p et la ligne q enveloppent le pli ne s'applique donc qu'aux points de plissement réalisables; pour les points de plissements cachés elle doit être renversée. Là $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ est de signe contraire à $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{spin}$.

Au troisième point particulier de la branche instable de la courbe p on a $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = 0$ et aussi $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_q = 0$, et la courbe p a la forme indiquée dans la fig. 18.

Pour des valeurs de q supérieures à celle-là la ligne spinodale est

coupée en 4 points. Les deux nouveaux points d'intersection sont alors situés à gauche et à droite de P_2, et au commencement ils sont voisins de ce point. La ligne q s'est alors accrue d'une portion située dans la région instable, d'où nous déduisons qu'au point d'intersection de droite p est plus petit qu'en celui qui est situé à gauche. Ce n'est qu'alors que la ligne p prend la forme de la fig. 16, mais la branche c est encore très petite, et la pression au point 3 de cette figure dépasse à peine celle du point 2. A partir de ce moment il pourrait être question d'appliquer la règle de MAXWELL aux 5 branches a, b, c, d et e et de déter-

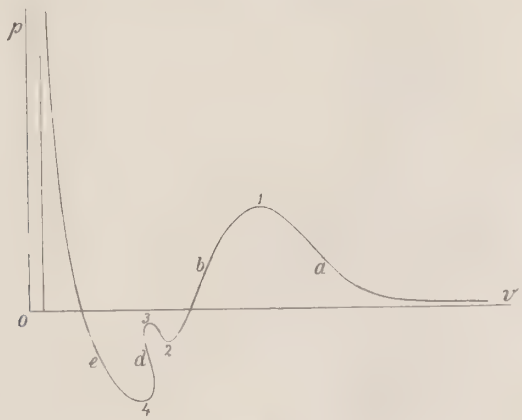


Fig. 19.

miner par conséquent les 12 points de la ligne binodale. Mais au commencement les 12 points ne sont pas tous réels. On peut certainement appliquer la règle à la combinaison de la première et de la dernière branche, ce qui donne une paire de points réels de la ligne binodale, et, contrairement à ce que nous avions conclu pour ces points en traitant la même combinaison à propos de la ligne q de la fig. 17, ces deux points ne sont pas métastables, mais stables. On peut également appliquer la règle à la combinaison (b, d), et les deux points ainsi obtenus sont situés dans le domaine instable, et peuvent être représentés par les 4 points de la fig. 17, pourvu qu'on les rapproche du point P_2. Quant aux 4 autres combinaisons, on ne peut pas y appliquer la règle. Pour que l'on puisse l'appliquer à la combinaison (a, c) il faudrait que la longueur de la branche c fût telle que la pression au point 3 (fig. 19) fût au moins positive; et encore cela serait-il insuffisant.

Si l'on trace notamment à partir du point 3 une droite parallèle à l'axe des v et que dans ces conditions l'aire comprise entre les branches b et c et cette droite parallèle à l'axe des volumes soit plus petite que l'aire entre les branches a et b au-dessus de cette parallèle, la ligne de MAXWELL devrait être située plus haut et est donc impossible. La combinaison (a, d), qui exigerait une valeur plus grande encore pour la pression de la ligne de MAXWELL, tombe à plus forte raison. Les combinaisons (b, c) et (c, e) tombent pour des raisons correspondantes. Il s'ensuit que la ligne q dont l'ordre est un peu plus élevé que celui de la ligne qui passe par P_2 doit rester en avant du point z dans la partie gauche de la fig. 1 (pl. I), et à droite elle doit rester à la gauche de la crête de la branche vapeur de la ligne binodale. Si l'on continue à faire croître la valeur de q, les combinaisons (a, c) et (a, d) deviennent simultanément possibles, notamment lorsque la pression du point 3, que l'on peut considérer comme sommet de c et d, est devenue assez élevée pour que la ligne de MAXWELL correspondant à (a, c) passe exactement par le point 3. De même, les combinaisons (b, e) et (c, e) deviennent possibles simultanément lorsque la pression du point 2, qui est le point le plus bas des branches b et c, s'est abaissée tellement, que la ligne de MAXWELL pour les branches c et e passe exactement par le point 2. S'il est possible d'appliquer la règle à toutes les combinaisons, on peut trouver les 12 points de la ligne q. Il doit y avoir certainement une règle générale indiquant laquelle des deux possibilités simultanées se présente la première, lorsque l'ordre de q s'élève. Si l'on suit une pareille ligne q, commençant à un petit volume du côté gauche de la fig. 17, on rencontre d'abord le point 2 de la binodale qui, du côté liquide, va régulièrement de gauche à droite; puis viennent 6 et 5 avant même qu'on ne franchisse la ligne spinodale. En remontant avec la ligne q on rencontre 4 et 3, qui doivent être situés plus à droite que pour la ligne q à laquelle se rapporte la fig. 17. En redescendant avec la ligne q, on passe d'abord le point 1, puis 6, plus tard 5 et 4, et enfin, du côté de la vapeur, successivement 3, 1 et 2. Mais parmi tous ces points seuls les points 2 sont stables. Les points 1 et 6 sont métastables. Les autres sont instables. Et si q continue à augmenter on finit par atteindre la ligne q qui doit être considérée comme la plus importante pour les phénomènes de coexistence, notamment celle qui, l'équilibre des 3 phases étant connu, passe par les trois phases coexistantes. On obtient cette coexistence de 3 phases lorsque (fig. 16) la ligne de

MAXWELL pour la combinaison (a, c) est dans le prolongement de celle pour la combinaison (c, e). Cette ligne est en même temps celle de la combinaison (a, e). Alors les points 1 et 2 ou 2 et 1 du côté de la vapeur coïncident. Du côté liquide à gauche il en est ainsi des points 2 et 6 ou 6 et 2, et du côté liquide à droite il en est de même des points 1 et 6 ou 6 et 1. Les points 3, 4 et 5 sont restés; 3 et 4 indiquent un équilibre de coexistence instable et 5 est métastable. Dans ce cas d'équilibre de trois phases la deuxième composante est représentée dans une plus large mesure dans la vapeur que dans les deux liquides, ainsi qu'on le déduit de la circonstance qui a conduit à cette figure, notamment que la valeur de b est plus grande et celle de T_k plus basse pour la deuxième composante que pour la première. Dans la fig. 3 de Cont. II (p. 11) j'ai dessiné dans ce cas l'allure de la pression pour la binodale vapeur-liquide.

En continuant à élever l'ordre de q on doit trouver que la courbe p, qui pour les valeurs de q considérées en dernier lieu s'écarte absolument de l'allure ordinaire d'une isotherme, revient sans discontinuité à cette forme simple. C'est ainsi qu'il n'y a plus 5 branches lorsque la ligne q passe par P_1. Alors la pression diminue le long des branches c, d et e à mesure que le volume augmente. Seulement il y a alors sur cette branche descendante un point où $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = 0$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_q = 0$. Mais pour une valeur de q plus haute encore cette particularité là aussi a disparu et nous nous rapprochons de la forme habituelle d'une isotherme. Et avant cela, notamment pour la ligne q qui touche supérieurement le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, le retour de la branche instable d vers les grands volumes disparaissait [1]).

Si nous élevons la température jusqu'à T_{k2}, il se présente en $x = 1$, $v = (v_k)_2$ un nouveau point de plissement P_2. A mesure que la température s'élève davantage les caractères des deux points de plissement

[1]) A proprement parler la transformation que subit la ligne p à mesure que la valeur de q s'élève ne consiste pas à s'éloigner et à se rapprocher ensuite de nouveau de la forme d'une isotherme. On doit plutôt la considérer comme un développement progressif, qui se fait toujours dans le même sens. A la dernière ligne q correspond encore une pression infiniment grande le long de $v = b$. Mais cette portion n'est pas nécessaire pour la description de la ligne binodale, du moins s'il y a un point de plissement P_1.

réalisables P_1 et P_3 se rapprochent l'un de l'autre. Dans la fig. 17 la binodale fermée appartient à P_1. A une certaine température, que j'ai appelée température de transition [1]), cette binodale fermée passe à P_3. A cette température de transformation les couples de points β et γ de la ligne spinodale de la fig. 17 sont confondus, et alors deux branches de la ligne binodale sont tangentes l'une à l'autre, et pour ces deux branches la valeur de $\frac{d^2c}{dx^2}$ est la même. Mais pour de plus amples détails je renvoie à la communication déjà souvent citée. On doit toutefois songer que dans le cas traité ici $T_{k_2} < T_{k_1}$, tandis que dans la figure que j'ai donnée antérieurement pour cette transformation j'ai supposé le contraire. Faisant attention aux propriétés de la ligne binodale, on peut alors parler d'un pli principal et d'un pli latéral. A une valeur bien plus élevée de T, les points P_3 et P_2 coïncident, et la ligne binodale a repris sa forme simple, normale.

En déterminant la ligne binodale, nous avons supposé jusqu'ici que la deuxième composante, celle qui avait la plus petite valeur de b, présentait aussi la température critique la plus basse, c. à d. que nous avons posé $(T_k)_2 < (T_k)_1$. Dans le cas contraire, où $(T_k)_2 > (T_k)_1$, il se présente quelques nouvelles complications, que nous allons examiner rapidement. Nous choisissons donc une bande du diagramme général des lignes p située vers la droite et où existe la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et considérons la fig. 14 (p. 87), où les points indiqués par 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sont des points de la ligne spinodale. Si nous avions dessiné dans cette figure la ligne spinodale elle-même, nous verrions que du côté de la vapeur elle a une allure ordinaire, et reste toujours à des volumes plus grands que ceux de la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$. Mais du côté du liquide l'allure normale de la ligne spinodale est considérablement modifiée par la présence du lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A gauche elle commence au point $\frac{dp}{dv} = 0$ de la première composante et se dirige vers les petits volumes, jusqu'à ce que la présence de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ la repousse vers les volumes très petits et accroit anormalement la distance entre la ligne spinodale et la ligne

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 287, 1908.

$\frac{dp}{dv} = 0$. Aux points où $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ s'entrecoupent, la ligne spinodale touche la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Il y a deux points de plissement, savoir le point de plissement réalisable dans la région des très petits volumes et le point de plissement caché dans le voisinage des points 2 et 3. Dans ce cas ce point de plissement caché est situé du côté gauche, conformément à l'allure des lignes q. Dans la fig. 17 ce point de plissement caché est situé du côté droit, et dans la région où $\frac{dp}{dv}$ est positif l'allure des lignes q est telle, qu'il y a une ligne q qui touche la courbe

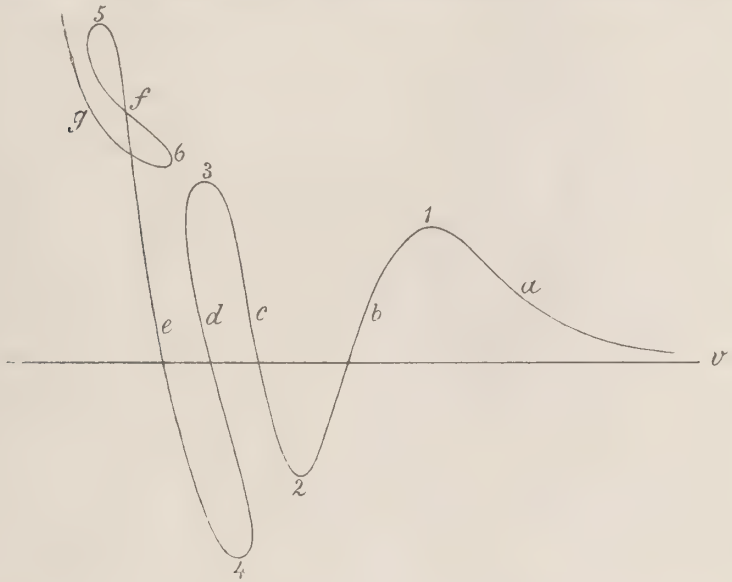


Fig. 20.

spinodale au point de plissement caché. Dans la fig. 17 les lignes q tournent dans cette région leur concavité vers la première composante. Dans le cas dont nous allons nous occuper elles tournent leur convexité vers la première composante, et le point de plissement caché doit donc être situé de l'autre côté, comme étant le point où une ligne q touche la ligne spinodale dans la région d'instabilité. La ligne q tracée coupe la ligne spinodale en 6 points, et la ligne qui représente p comme fonction de v, le long de cette ligne q, doit présenter 3 maxima et 3 minima; un maximum aux points 1, 3, 5 et un minimum aux points 2, 4, 6.

Cette ligne p est représentée dans la fig. 20, et les diverses branches en sont représentées par les lettres a à g. Les branches d et f traversent la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, et ont par conséquent deux points où $\frac{dp}{dv} = \infty$. La complication que la ligne p présente dans ce cas, si on la compare à la ligne p de la fig. 16, consiste uniquement en ceci, que la branche a, qui allait directement vers l'infini en se dirigeant toujours vers des volumes plus petits, atteint maintenant un maximum au point 5 et revient vers des volumes plus grands dès que la ligne q pénètre

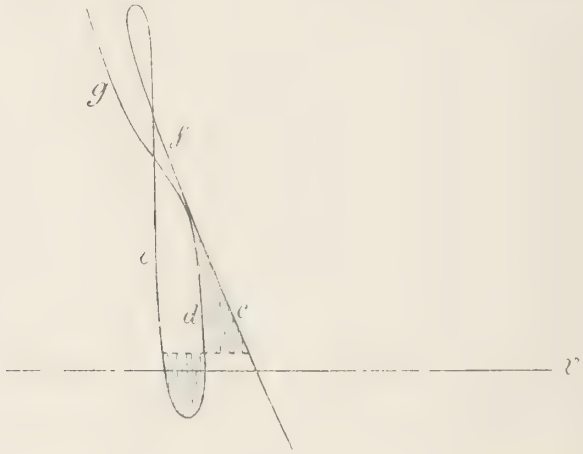


Fig. 21.

dans la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif. Au point 6 elle atteint le valeur minima de p, mais cette valeur est encore plus grande que la valeur maxima de la pression au point 3. Si la valeur de q s'abaisse, les points 6 et 3 se rapprochent l'un de l'autre, et ils se confondent pour la ligne q bouclée, qui traverse le point d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$. Les branches c et d s'entrecoupent alors sous un angle aigu, de même que les branches f et g. Si la valeur de q s'abaisse davantage, la ligne q se divise en deux portions séparées et il en est de même de la ligne p; alors la branche g est le prolongement de c, et la branche d est continuée par f. La figure 21 rend l'allure de p comme fonction de v pour une pareille ligne q scindée; la branche résultant de la fusion de c et g

coupe alors celle qui résulte de la fusion de d et f, ainsi que la branche e.

En appliquant la règle de MAXWELL, pour trouver la ligne binodale, on se heurte à quelques difficultés, dont je vais parler. Déjà dans le cas où la ligne p a l'allure représentée par les branches e, f et g de la fig. 20, c. à d. quand la branche moyenne coupe les extrêmes, on doit bien faire attention aux signes des aires, lorsqu'on applique la règle pour le tracé de la ligne de MAXWELL. Si l'on trace la droite plus bas que le point d'intersection de e et f, l'aire au-dessous de cette ligne, qui doit être égale à l'aire située au-dessus, se compose évidemment de tout ce qui est compris entre g et f, au-dessous de la ligne. Mais l'aire au-dessus de la ligne, qui se compose de deux parties, savoir l'aire de la boucle, et la partie comprise entre la boucle et la droite, ne peut pas être considérée comme la somme de ces deux parties. A cause de la rétrocession de la branche f, cette dernière partie doit être prise avec le signe moins. Je crois que cela est assez clair sans que j'en donne la démonstration tout au long. Mais, lorsque la ligne q s'est séparée en deux portions distinctes, et que la ligne p a l'allure représentée dans la fig. 21, il se présente une autre difficulté qui exige un examen un peu plus attentif. La fusion des branches c et g donne naissance à une courbe qui coupe il est vrai en deux points la courbe bouclée formée par les branches d, e et f, mais chacun de ces points d'intersection doit être considéré comme composé de deux points tout à fait distincts. Chacun de ces points représente en effet des phases tout à fait différentes, suivant qu'on les considère comme appartenant à c, g ou à d, e, f. De sorte qu'en traçant la droite de MAXWELL on ne peut pas opérer comme si le point d'intersection de c et d ou de e et g représentait une seule et même phase, et si l'on trace la droite comme dans la fig. 21, où les deux aires hachurées sont égales, les points extrêmes de la droite ne sont pas des points de la ligne binodale. Pour voir comment il faut tracer la droite dans de pareils cas, nous retournerons à l'équation générale:

$$dM_1\mu_1 = vdp - xdq.$$

Pour passer d'un des points à celui avec lequel il coexiste nous ne pouvons plus suivre une même ligne q, mais nous devrons suivre en partie une route qui joint les deux branches séparées de la ligne q; et comme telle nous pouvons choisir l'isobare du point commun aux branches c, g et d, f. Nous obtenons alors l'équation :

$$(M_1\mu_1)_c - (M_1\mu_1)_e = \int_e^c v dp - \int_e^c x dq,$$

où nous devons prendre dans $\int v dp$ la valeur de v qui correspond à la valeur choisie de q, et dans $\int x dq$ la valeur de x qui appartient à la ligne p passant par le point d'intersection. Si nous représentons par v_s le volume au point d'intersection et par x_2 et x_1 les valeurs de x où l'isobare du point d'intersection coupe les deux branches de la ligne q, l'équation précédente devient:

$$(M_1\mu_1)_c - (M_1\mu_1)_e = \left[p(v_c - v_e) - \int_e^c p dv\right] - \left[q(x_2 - x_1) - \int_1^2 q dx\right].$$

Or, pour que $(M_1\mu_1)_c$ soit égal à $(M_1\mu_1)_e$, il ne faut pas que $p(v_c - v_e) - \int_e^c p dv$ soit nul, mais égal à $q(x_2 - x_1) - \int_1^2 q dx$. Pour la ligne q bouclée la longueur de l'isobare le long de laquelle on doit prendre $\int x dq$ est nulle, et les valeurs de x_2 et x_1 se confondent. Pour une ligne q d'ordre inférieur x_2 et x_1 sont différents. Dans l'équation précédente nous supposons que nous partions de la branche e et que nous suivions un chemin nécessaire pour atteindre la branche c. Le point d'où nous partons est situé sur la portion fermée de la ligne q et dans la région stable. Nous suivons à volonté la branche inférieure de cette portion fermée ou la supérieure; cela dépend du système de phases coexistantes que nous voulons déterminer. Mettons que nous suivions la voie inférieure; nous arrivons alors sur la branche d, et nous rencontrons le point d'intersection de l'isobare que nous devons suivre pour rencontrer l'autre branche de la ligne q en un point qui a le même volume v_s. Comme cette isobare doit traverser la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = \infty$, où le volume est maximum, l'égalité des volumes v_s est possible [1]), mais les valeurs

[1]) La même remarque s'applique à tous les points qui sont des points d'intersection de branches différentes de la ligne p dans les figg. 20 et 21. En un pareil point d'intersection p et v sont égaux, et cela n'est possible que si les phases représentées par un pareil point d'intersection sont situées de part et d'autre de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$.

de x, que nous avons appelées x_2 et x_1, sont différentes, notamment $x_2 < x_1$. En x_1 la valeur de q est celle que nous avons choisie et pour x_2 la valeur de q est encore la même. Mais cette valeur varie en route. Or :

$$\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dx\,dv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$$

ou bien

$$\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \frac{\dfrac{d^2\psi}{dx^2}\,\dfrac{d^2\psi}{dv^2} - \left(\dfrac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\dfrac{d^2\psi}{dv^2}}.$$

Comme $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ (voir fig. 14) est positif, $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p$ est positif en dehors de la ligne spinodale et négatif à l'intérieur. Le long de la ligne p la valeur de q augmente donc, si nous partons de petites valeurs de x; elle atteint un maximum sur la ligne spinodale, décroît ensuite, passe par un minimum sur la ligne spinodale et augmente enfin, comme le représente la fig. 22 (p. 226).

Il faut :

$$p\,(v_c - v_e) - \int_e^c p\,dv = -\left\{q\,(x_1 - x_2) - \int_2^1 q\,dx\right\}$$

ou

$$\int_e^c p\,dv - p\,(v_c - v_e) = -\left\{\int_2^1 q\,dx - q\,(x_1 - x_2)\right\}.$$

Pour la ligne q bouclée x_1 et x_2 se confondent, et pour une ligne q dont l'ordre est un peu plus bas $\int_2^1 q\,dx$ est plus grand que $q\,(x_1 - x_2)$. D'ailleurs, comme x_1 est toujours à gauche de la valeur de x pour laquelle q est minimum, on a toujours $\int_2^1 q\,dx > q\,(x_1 - x_2)$. Il s'ensuit que pour le système inférieur de phases coexistantes de la fig. 21 la ligne droite devrait être tracée de telle manière que l'aire de la partie hachurée au-dessus de la droite, augmentée de la partie hachurée de la fig. 22, fût égale à la partie hachurée de la fig. 21, située au-dessous de la droite. Pour cette ligne q, la pression de coexistence du système

inférieur est donc plus grand qu'il ne résulterait de l'application de la règle, si le point d'intersection de e, g et d, f était un point identique, c. à d. représentait une seule phase. Mais nous n'irons pas plus loin dans cette direction. Puisque nous sommes forcés de considérer la grandeur $\int x dq$, nous pouvons nous en servir pour trouver d'une façon plus simple les phases coexistantes aux volumes liquides. En effet, ces volumes sont situés sur une ligne p que l'on peut suivre sans interruption, en passant d'un point à l'autre du système de phases coexistantes. Or, si l'on se déplace le long d'une ligne p on a $dM_1\mu_1 = -xdq$, donc

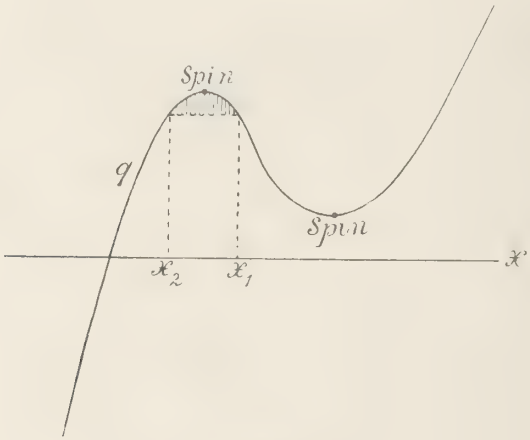


Fig. 22.

$(M_1\mu_1)_2 - (M_1\mu_1)_1 = -\int_1^2 x\,dq$. Il suffit donc de chercher, sur la ligne p choisie, deux points qui satisfont à la condition $-\int_1^2 xdq = 0$, ou

$$q\,(x_2 - x_1) = \int_1^2 q\,dx.$$

Nous avons alors à effectuer sur la ligne q la même construction que celle que nous avons effectuée ci-dessus sur la ligne p, c. à d. que pour la ligne p en question nous avons à tracer la ligne exprimant q en fonction de x, comme le représente la fig. 22, et à tracer dans cette figure une droite telle que son ordonnée soit la moyenne des ordonnées de la

courbe q. Si nous n'avons pas pris dès le commencement, pour déterminer les phases coexistantes, cette voie qui consiste à déterminer les valeurs de x_2 et x_1 correspondant à une valeur déterminée de p, c'est parce qu'il n'est possible d'appliquer cette méthode, sans faire usage d'un terme de correction, que si la ligne p tout entière s'étend sans interruption entre les deux phases coexistantes dans le diagramme v, x; or, dans le cas d'équilibre entre la vapeur et le liquide cette condition n'est généralement pas remplie, et il ne se présente que rarement que la ligne q se scinde en deux branches, de sorte qu'en général on peut dire que pour déterminer l'équilibre de coexistence on peut suivre la première voie. Cela n'empêche pas pourtant qu'en certains cas il est préférable de faire la détermination au moyen des propriétés des valeurs de q qu'on obtient en suivant une ligne p. Si nous le faisons dans le cas en question pour déterminer la coexistence d'une phase liquide avec une deuxième phase liquide, nous devons chaque fois prendre une autre ligne p, et pour toutes ces lignes p l'allure de q en fonction de x est telle que le représente la fig. 22; vu la forme simple d'une pareille ligne q, il ne peut être question que d'une seule droite telle que $q_c(x_2 - x_1) = \int_2^1 q dx$. La ligne binodale pour la coexistence d'un liquide avec un liquide a donc une allure bien simple et reste dans le domaine stable.

C'est ce que l'on pouvait déjà déduire de la figure p (fig. 20), où les branches f et g doivent être situées plus haut que les branches c et d, et ne sauraient donc jamais entrer en combinaison pour l'application de la règle de coexistence; mais il n'en est ainsi que pour les lignes q d'ordre plus élevé que la ligne q bouclée; par contre, la règle pour trouver les conditions de coexistence au moyen des valeurs de q, en suivant une ligne p, s'applique à toutes les valeurs de p sans exception. Figurons-nous le cas où cette partie du pli s'est complètement détachée du pli transversal comme pli longitudinal, et présente les deux points de plissement réalisables; on peut alors tracer une ligne p supérieure et une ligne inférieure, suivant lesquelles se sont confondus le maximum et le minimum de la ligne q, et qui fournissent aux points de coïncidence les valeurs de x pour les deux points de plissement.

Nous avons eu déjà plus d'une fois l'occasion d'insister sur la réciprocité de $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et de q et p ou $\frac{d\psi}{dx}$ et $\frac{d\psi}{dv}$. Faisons-le encore dans

le cas en question. Les lieux $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ s'entrecoupent en deux points, et nous avons vu qu'il y a des portions isolées des lignes q, de sorte qu'il n'est pas toujours possible de passer continûment d'une partie à une autre d'une même ligne q. Pour déterminer les phases coexistantes, il est alors recommandable de ne pas suivre une pareille ligne q, mais de prendre une ligne p et d'employer la valeur correspondante de q. Nous avons le cas réciproque dans l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv\,dx} = 0$; dans ce cas les lignes p ont l'allure de la tranche

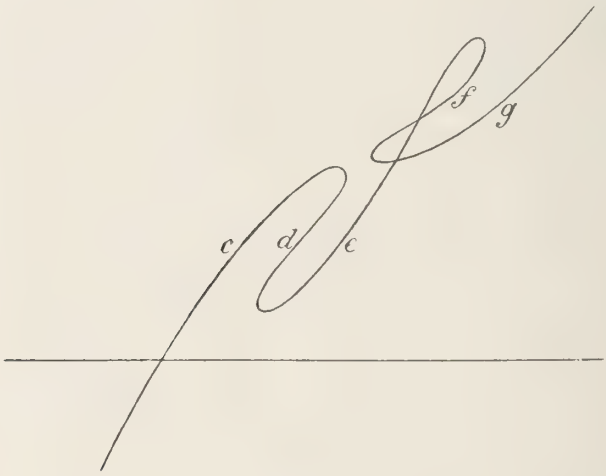


Fig. 23.

moyenne de la figure p générale. Il y a alors des lignes p, notamment celles d'ordre supérieur à la ligne p bouclée, qui se sont scindées en deux portions séparées; si dans ce cas nous suivions une ligne p, pour trouver les phases coexistantes au moyen des valeurs de q, nous rencontrerions les mêmes difficultés que nous avons rencontrées en suivant la ligne q. Si l'on représente alors la valeur de q pour une ligne p d'ordre inférieur à la ligne p bouclée, il résulte de $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^2\psi}{dv^2} - \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dv^2}}$,

– en tenant compte de ce qu'une pareille ligne p passe 4 fois par la ligne

spinodale, en quel cas $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = 0$, et aussi 4 fois par la ligne $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, en quel cas $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \infty$, que l'allure de q est telle que le représente la fig. 23, où les 1ère, 3e et 5e branches sont situées dans la région stable, les 2e et 4e branches dans la région instable. Ce n'est que pour la ligne p bouclée que le second minimum coïncide avec le premier maximum, mais pour les lignes p d'ordre moins élevé il est placé plus haut, comme dans la figure. L'allure de q comme fonction de x est identiquement la même que celle de p comme fonction de v dans la fig. 20. Il faut toutefois retourner l'une des figures droite gauche pour la superposer à l'autre, ce qui tient à cette circonstance que $q = \frac{d\psi}{dx}$ et $p = -\frac{d\psi}{dv}$. La combinaison c, d et e fournit une paire de phases coexistantes, et la combinaison e, f et g une deuxième paire. Il n'y a pas d'autres combinaisons possibles; et nous aurions le droit de conclure que la ligne binodale a une allure simple et reste limitée à la région stable. Mais cette conclusion ne s'appliquerait avec certitude que pour les pressions qui ne sont pas plus élevées que celle de la ligne p bouclée, alors qu'il y a des phases coexistantes sous une pression plus grande. Dans ce cas il est certainement préférable de suivre une ligne q et de construire p comme fonction de v, une préférence que nous avons déjà exprimée ci-dessus pour d'autres raisons. Nous savons qu'il existe alors pour les phases coexistantes une pression supérieure, qui correspond à $x_1 = x_2$; cela n'est possible que si la ligne q choisie passe par la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, car ce n'est que sous cette condition qu'il en est ainsi pour des valeurs de x comprises entre certaines limites. De la même circonstance dans le cas réciproque, nous concluons que dans le cas considéré, où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est coupé par $\frac{dp}{dx} = 0$, il y a un minimum de q pour les phases coexistantes, notamment pour $v_2 = v_1$. Alors la ligne qui joint ces deux phases est parallèle à l'axe des x, tout comme elle est parallèle à l'axe v dans le cas réciproque. Et ceci à son tour n'est possible que si les phases coexistantes sont situées de part et d'autre de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$; l'isobare qui passe par les deux points de coexistence

ne peut en effet présenter deux valeurs égales de v que s'il y a entre ces points un maximum et un minimum du volume. L'égalité de v_1 et v_2 pour une valeur minima de q, à laquelle nous avons conclue en vertu du principe de réciprocité, résulte de l'équation bien simple qui s'applique à deux points successifs d'une binodale, savoir:

$$(v_2 - v_1)\, dp = (x_2 - x_1)\, dq.$$

Pour une paire de phases coexistantes $M_1 \mu_1$ a la même valeur, et pour une paire suivante le $dM_1 \mu_1$ est aussi le même; et de $dM_1 \mu_1 = v_1 dp - x_1 dq = v_2 dp - x_2 dq$ se déduit l'équation précédente. Si $x_2 - x_1 = 0$ tandis que $v_2 - v_1$ est différent de zéro, il faut que dp soit nul; de même $dq = 0$ exige l'égalité de v_2 et v_1 si dp n'est pas nul. Nous pouvons aussi déduire de cette équation comment les lignes nodales sont placées de part et d'autre de la ligne nodale particulière pour laquelle $x_2 = x_1$ ou bien $v_2 = v_1$, c. à d. de quel côté elles s'étalent en éventail. Prenons d'abord le cas $x_2 = x_1$, où il y a donc un maximum de pression sur la binodale vapeur-liquide. A gauche de cette ligne nodale le signe de $v_2 - v_1$ est positif du côté de la vapeur, et dp est négatif si nous ne nous bornons pas à des valeurs de dp infiniment petites. Il faut donc aussi que $(x_2 - x_1)\, dq$ soit négatif, et comme dq est négatif $x_2 - x_1$ doit être positif. A la droite de cette ligne nodale, $v_2 - v_1$ et dp ont le même signe que dans le cas précédent, mais, comme dq est maintenant positif, $x_2 - x_1$ est négatif. Les lignes nodales convergent donc du côté de la vapeur. On aurait tout juste le contraire si la pression était un minimum pour $x_2 = x_1$, car alors dp est positif. Prenons maintenant le cas $v_2 = v_1$, c. à d. celui où il y a une valeur minima de q sur la binodale liquide-liquide. Si nous choisissons le côté droit, où $x_2 > x_1$ et que nous aillions vers le haut, c. à d. si nous prenons dp positif, dq sera positif parce que q était minimum. Le second membre est positif et nous trouvons donc que $v_2 - v_1$ est positif, tandis que pour dp négatif la valeur de $v_2 - v_1$ serait négative. Les lignes nodales convergent donc vers la droite, et nous pouvons considérer la droite nodale pour laquelle $v_2 = v_1$ comme axe d'un pareil faisceau convergent. Ces considérations nous apprennent en même temps où seront situés les points de plissement. Comme la tangente à la binodale au point de plissement peut être considérée comme la direction limite des lignes nodales, il faut donc qu'au point de plissement supérieur les lignes p et q soient dirigées de telle façon qu'elles s'abaissent vers la

droite, ce qui pouvait d'ailleurs être établi a priori. En effet, chaque ligne q s'abaisse vers la droite si elle est encore au-dessus de $\frac{dp}{dx} = 0$ et ne passe pas par $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais au point de plissement inférieur, c. à d. au point de plissement ayant le plus grand volume, situé au-dessous de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, il faut, conformément à l'allure des lignes nodales, que la ligne q tangente en ce point de plissement s'abaisse en se dirigeant vers des valeurs plus petites de x. Cette allure des lignes nodales aurait également été confirmée si nous avions fait attention à l'allure des lignes p.

Pour tout ce que nous venons de dire ici, c'est la fig. 14 (p. 87) qui a servi de base; nous avons supposé une intersection de $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais il est également possible, et ce sera même le cas général, que les deux courbes existent sans se couper. Il faut alors distinguer deux cas, celui où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ reste dans la région des volumes plus petits que ceux de $\frac{dp}{dx} = 0$, et celui où ce lieu géométrique occupe la région des volumes plus grands [1]). En dessinant la situation relative des deux courbes on ne doit pas perdre de vue que les points où l'on peut mener à $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ des tangentes parallèles à l'axe v sont placés sur la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, et que le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un volume minimum est situé sur la même ligne. Or, la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ a une allure bien simple. La valeur de $\frac{dv}{dx}$ pour cette ligne est égale à $\frac{db}{dx} \frac{3}{1 + 2\frac{b}{v}}$. Il s'ensuit que cette ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ ne se compose que d'une seule branche, qui d'un point du 1er axe s'étend régulièrement vers la droite, vers des volumes

[1]) Voir pp. 72 et suivantes.

plus grands. Si donc la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, il faut que les deux points où l'on peut tracer à $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ des tangentes parallèles à l'axe des v, et le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un volume minimum, soient placés de telle façon que le dernier point soit situé entre les deux premiers. Si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est limitée à des volumes plus petits que $\frac{dp}{dx} = 0$, il faut aussi que les x de cette courbe soient plus petits que

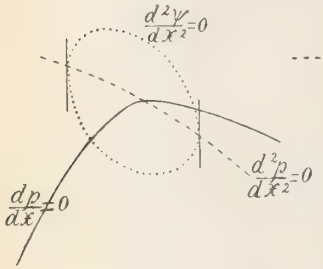


Fig. 24*a*.

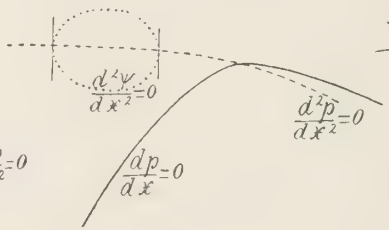


Fig. 24*b*.

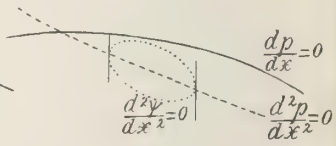


Fig. 24*c*.

celui du point ou $\frac{dp}{dx} = 0$ atteint son volume minimum, et inversement; c'est ce que représentent les figures 24*a*, 24*b* et 24*c*; mais dans les figures schématiques précédentes, qui ont été dessinées pour rendre d'autres particularités, ces circonstances n'ont pas toujours été exactement rendues.

Après ces remarques, nous pouvons examiner plus en détail ce qui arrive si les courbes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ s'entrecoupent et que l'on élève la température. A mesure que T s'élève, le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se concentre vers le point où il doit disparaître. De même la courbe $\frac{dp}{dx} = 0$ se rétrécit. Or, si le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit disparaître correspond à un volume plus petit que ceux de $\frac{dp}{dv} = 0$, il faut qu'au cours du

rétrécissement de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ le point de droite où cette courbe est parallèle à l'axe des v passe par le minimum de volume de $\frac{dp}{dx} = 0$. A ce moment il y a encore intersection, mais plus tard les courbes se touchent, après quoi elles se séparent. Au-dessus de la température où les deux courbes se touchent, la complication dans l'allure des lignes q a disparu, en ce sens qu'il n'y a plus des lignes q séparées en deux portions; il y a alors un groupe de lignes q présentant un maximum et un minimum de volume, conformément à la fig. 3 (p. 38), et présentant aussi un maximum de x lorsque plus tard elles coupent $\frac{dp}{dv} = 0$. Mais si le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit disparaître correspond à un volume plus grand que $\frac{dp}{dx} = 0$, l'élévation de T fait que le point de gauche où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est parallèle à l'axe des v passe par le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un volume minimum. Alors il y a encore intersection, mais pour une température plus élevée il y aura contact et puis séparation, et les lignes q auront l'allure de la fig. 5 (p. 43). Il peut donc y avoir deux espèces de contact des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$; c'est ce qu'on peut déduire déjà de la condition de contact. Il résulte notamment de l'égalité de $\frac{dv}{dx}$ pour les deux courbes que

$$-\frac{d^3\psi}{dx^3}\,\frac{d^2p}{dx\,dv} = \left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)^2.$$

Et comme en tous les points de $\frac{dp}{dx} = 0$ la valeur de $\frac{d^2p}{dx\,dv}$ est négative, il faut qu'au point de contact $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ soit positif. Cela veut dire que pour la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ le point de contact doit être situé à droite de la ligne qui joint les volumes maximum et minimum. Cette condition ne peut être remplie que pour les deux genres de contact que nous avons décrits. Si c'est le contact décrit en premier lieu qui se produit,

il faut que le volume minimum de $\frac{dp}{dx} = 0$ soit situé à droite du point de contact. Dans le deuxième cas de contact ce point doit être situé à gauche, ou même il peut manquer dans la figure, et dans ce cas $\frac{dv}{dx}$ est positif en tous les points de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$.

Il résulte de tout ceci que si la ligne spinodale enferme complètement la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et que toute cette figure fermée reste limitée à des volumes plus petits que ceux de $\frac{dp}{dx} = 0$, il y a bien encore deux points de plissement réalisables sur cette ligne spinodale, mais dans tout ce pli longitudinal les lignes nodales ont la disposition qu'elles avaient dans la moitié supérieure du pli longitudinal considéré ci-dessus, — de sorte qu'aux deux points de plissement les lignes p et q tangentes descendent vers la droite. Pour tout ce pli longitudinal on a donc $v_2 > v_1$, si v_2 représente le point de coexistence situé à droite. Mais si $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ reste confiné à des volumes plus grands que $\frac{dp}{dx} = 0$, les lignes nodales sont placées de telle façon que $v_2 < v_1$, et la situation du point de plissement est telle que, pour les lignes q et p qui passent par le point de plissement, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ sont négatifs. Je parle ici du point de plissement, parce que je crois pouvoir prouver qu'alors il ne saurait être question de deux points de plissement réalisables, donc pas davantage d'un pli longitudinal détaché. En effet, lorsqu'une ligne spinodale se sépare en deux, au point de séparation on n'a pas seulement $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$, mais aussi $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. A vrai dire j'ai déjà traité ce point (p. 88), mais vu la grande importance de cette question il n'est peut être pas superflu d'entrer dans quelques explications.

Figurons-nous d'abord un mélange représenté par une tranche de droite de la figure générale, et si fort à droite que le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a son volume minimum n'existe plus, ou correspond à une très petite valeur de x. Alors le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît pour $T = T_g$ corres-

pond à un volume plus petit que celui de $\frac{dp}{dx} = 0$, puisqu'il doit être situé sur la courbe $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$; et si la courbe $\frac{dp}{dx} = 0$ existe encore à des températures plus basses que T_g, les points où cette courbe coupe $\frac{dp}{dv} = 0$ sont situés dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est négatif. Supposons maintenant que la température s'élève, et que la ligne spinodale puisse se scinder; alors le point de séparation devra être situé entre les grands volumes de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et les volumes de $\frac{dp}{dv} = 0$, donc aussi dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est négatif. Il s'agit maintenant de savoir s'il peut y avoir dans ce domaine un point d'inflexion des lignes p et des lignes q. D'après ce que j'ai dit de la situation de ces points d'inflexion (p. 17), cela est possible pour les lignes q. Mais d'après ce que j'ai dit de l'allure des points d'inflexion des lignes p (pp. 25 et suiv.), ces lignes ne peuvent pas présenter d'inflexion dans la partie stable de ce domaine.

Prenons maintenant l'autre cas, notamment celui où $\frac{dp}{dx} = 0$ présente un minimum de volume, qui ne correspond pas à une très petite valeur de x. Si la binodale s'est séparée en deux parties, il y a une partie que nous pourrions considérer comme appartenant à $\frac{dp}{dv} = 0$, et une autre qui entoure $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Alors le point de scission est de nouveau situé dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est négatif, du moins si $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe encore $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, mais en une partie du domaine où peuvent se présenter des points d'inflexion des lignes p tout aussi bien que des lignes q. Du point d'intersection des courbes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ partent deux branches le long desquelles $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Une de ces branches traverse la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, et elle quitte cette région au point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ présente un maximum de volume. La deuxième branche s'étend à droite

de la ligne q bouclée, vers des volumes plus grands. Mais il y a aussi un lieu géométrique où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, qui s'étend à droite de $\frac{dp}{dx} = 0$ et passe par les deux points suivants: 1° le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un minimum de volume, et 2° le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$. Si la ligne spinodale se divise alors, elle devra le faire au point d'intersection du lieu géométrique $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ avec la branche nommée en second lieu, où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Si ce cas de division se présente, le pli longitudinal qui s'est détaché du pli transversal est coupé par la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, et il a les deux points de plissement dont nous avons parlé plus haut.

Mais, bien qu'en admettant ce mode de division nous ne rencontrions aucune contradiction, il y a néanmoins une circonstance qui me fait douter s'il se présente généralement, ou même souvent. Si l'on marque le point d'intersection des lieux géométriques $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$, on trouve un point à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, alors qu'après la séparation du pli on s'attendrait plutôt à trouver le point de plissement avec la plus grand volume à la droite de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, d'après l'allure des lignes nodales. Mais le pli peut se détacher d'une autre manière encore. Le détachement peut se produire en un point à gauche de $\frac{dp}{dx} = 0$. Alors la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, qui doit disparaître en un point de $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, doit déjà s'être rétrécie au point qu'elle est entièrement située dans le domaine où $\frac{dp}{dx}$ est positif. Or, nous avons déjà fait remarquer que ce domaine aussi est traversé par une branche où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, et pour la ligne bouclée où $\frac{d^2v}{dx^2} = 0$ (p. 17) nous aurons une figure fermée, qui s'est

détachée de la branche à gauche de $\frac{dp}{dx} = 0$, parce que le nœud de la boucle, le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, n'existe plus. Alors nous avons bien de nouveau un pli longitudinal détaché, mais qui n'est pas coupé par $\frac{dp}{dx} = 0$, et présente deux points de plissement, où pour les lignes

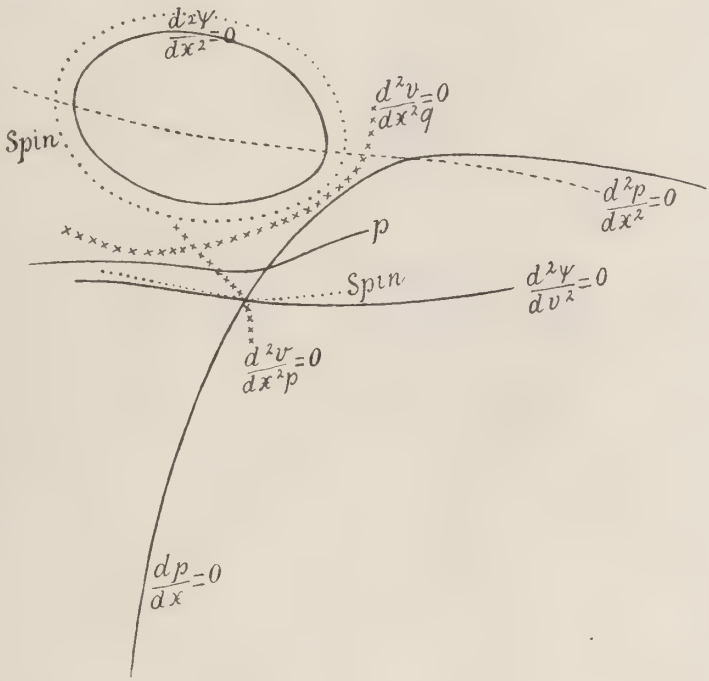


Fig. 25.

p et q tangentes $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ sont positifs, conformément à la direction des lignes nodales. La fig. 25 représente pour ce cas-là les circonstances après séparation. On voit d'abord dans la figure les lignes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$; puis la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, qui passe par le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ présente son minimum de volume. A gauche de $\frac{dp}{dx} = 0$, et dans une région où les volumes sont plus petits, j'ai encore figur

$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Là où cette courbe coupe $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ elle a une tangente parallèle à l'axe des v. La ligne spinodale s'est scindée en deux et, pour rendre la figure bien claire, j'ai tracé les deux portions à assez grande distance l'une de l'autre Une des deux portions enveloppe le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et l'autre partie touche la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ au point où cette courbe est coupée par $\frac{dp}{dx} = 0$. J'ai tracé aussi une ligne p avec deux points d'inflexion. Le point d'inflexion situé à droite est sans importance dans le cas qui nous occupe. Enfin j'ai dessiné encore la partie séparée du lieu géométrique des points d'inflexion des lignes q. Dans cette figure aussi on peut s'attendre à trouver le point d'intersection des courbes $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ à la gauche de la portion détachée de la spinodale. Mais dans ce cas on a $v_2 > v_1$ pour toutes les lignes nodales du pli longitudinal, et le deuxième point de plissement doit être cherché dans la partie de gauche de la figure. Je pense que ces deux possibilités dans la façon dont une portion de la spinodale se détache sont en relation avec l'existence de deux séries de valeurs de x_g, pour lesquelles $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est positif (p. 72), soit pour des grandeurs très différentes des molécules des composantes, soit pour des grandeurs peu différentes. Dans ce dernier cas les points le plus haut et le plus bas de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ correspondent presque à la même valeur de x. Mais c'est là une des nombreuses particularités qui doivent être soumises à un examen plus approfondi.

Surtout ce dernier mode de scission de la ligne spinodale se présente fort loin à gauche du point où $\frac{dp}{dx} = 0$ présente son minimum de volume, donc à une valeur de x_1 qui ne diffère pas considérablement de celle pour laquelle il y a un maximum de pression sur la binodale de la vapeur et où $x_2 = x_1$; et ceci me conduit à penser que l'on doit chercher ce détachement d'un pli longitudinal dans des mélanges à minimum de pression et à molécules de grandeurs très différentes; mais cette supposition aussi doit être précisée par un examen plus attentif.

Enfin, pour caractériser complètement l'allure de la ligne spinodale

avant et après la scission, je dirai encore ce qui suit. Avant la scission on doit se figurer que les lignes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ s'entrecoupent comme dans la fig 8 (p. 55), la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ étant toutefois déplacée vers des volumes plus petits. Cette figure s'applique bien à une bande de gauche de la figure p générale, mais elle ne serait pas fortement modifiée dans ses traits essentiels si nous y introduisions la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, placée à gauche de telle façon qu'elle ne coupe plus le lieu

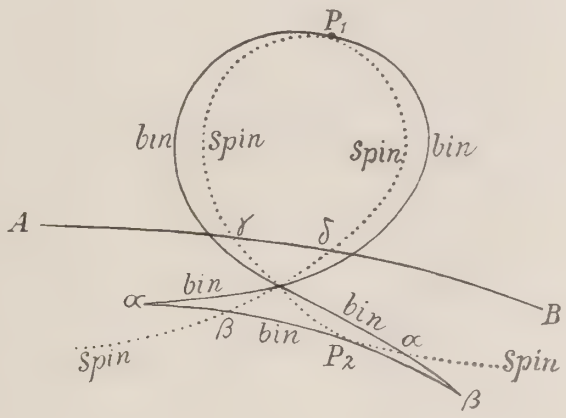


Fig. 26.

$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. En effet, une bande de gauche élargie vers la droite doit se confondre avec une bande de droite élargie vers la gauche. Si $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ s'entrecoupent, il y a un pli complexe dont le point de plissement caché est à droite. Si les deux courbes vont en s'écartant l'une de l'autre par élévation de température, parce qu'elles se rétrécissent toutes deux, il ne se produit pas immédiatement une scission dans la ligne spinodale. Pour que cette scission se produise, il faut que l'écartement soit assez fort et qu'entre les deux courbes il y ait intersection de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$, et il faut qu'on ait atteint

la température pour laquelle le point d'intersection est placé sur la ligne spinodale. Il y a alors coïncidence d'un point de gauche de la ligne spinodale avec un point de droite, mais cette coïncidence n'a pas lieu au point de plissement caché. On peut aussi consulter à ce propos la fig. 17 (p. 212). Il existe alors 4 points de plissement, savoir P_1, P_2 et le point de plissement double au point de séparation de la ligne spinodale. L'allure de la ligne binodale du côté du liquide est représentée par la fig. 26.

Du côté du liquide la ligne binodale des équilibres entre vapeur et liquide coupe encore la ligne spinodale en deux points. Par conséquent il n'y a encore rien à constater expérimentalement de ce détachement du pli longitudinal. Ce n'est qu'à une température plus élevée que la ligne binodale détachée passe par la binodale AB en son point de plissement nouvellement acquis, et à une température plus élevée encore la binodale est complètement scindée en deux branches séparées.

La ligne de plissement.

Nous entendrons par ligne de plissement la suite ininterrompue de points où le mélange est dans l'état de plissement. Figurons-nous les points de la surface de saturation déterminés par les coordonnées T, p, x; la ligne de plissement est une courbe sur cette surface et ses projections sur les plans coordonnés sont de la forme $p = f_1(T)$, $p = f_2(x)$, et $x = f_3(T)$. Si la surface de saturation était donnée par les coordonnées T, v et x, les projections de la courbe de plissement seraient de la forme $v = f_4(T)$, $v = f_5(x)$ et $x = f_6(T)$. Les deux surfaces de saturation peuvent être déduites l'une de l'autre à l'aide de la relation $p = \Phi(x, v, T)$. La première surface étant donnée, on obtient la seconde par substitution de p. Mais on pourrait aussi éliminer T, et obtenir une surface de saturation de la forme $F(p, v, x) = 0$, ou encore une autre de la forme $F_1(p, v, T) = 0$. Comme un point de saturation est complètement déterminé du moment qu'on connaît les 4 grandeurs T, x, v et p, et que l'équation d'état exprime une relation entre ces quatre grandeurs, on peut imaginer autant de surfaces de saturation qu'il y a de combinaisons 3 à 3 de 4 grandeurs. Le nombre de projections de la ligne de plissement est alors le nombre de combinaisons 2 à 2. Pour déterminer les directions des projections nous avons besoin

de connaître les grandeurs $\frac{dT}{dx}$, $\frac{dp}{dx}$, $\frac{dv}{dx}$, $\frac{dp}{dT}$, $\frac{dp}{dv}$ et $\frac{dv}{dT}$, qui sont évidemment toutes indépendantes les unes des autres.

La forme la mieux connue de la ligne de plissement est celle qui s'étend du point critique de la première composante du mélange au point critique de la deuxième. Il y a dans ce cas un point d'où la ligne de plissement part et un autre où elle aboutit; mais de pareils points extrêmes sont évidemment situés aux endroits qui doivent être considérés comme les limites naturelles. On trouverait probablement aussi de pareils points terminaux aux volumes limites ($v = b$); mais jamais une ligne de plissement ne saurait commencer ou s'arrêter à des valeurs de v et x arbitrairement choisies. Ainsi, dans le cas où il y a un minimum ou un maximum de T_k, la forme bien connue de la ligne de plissement pourra apparaître en un certain point, à une certaine température, si l'on élève ou si l'on abaisse la température graduellement; mais un pareil point est nécessairement un point de plissement double, et la courbe de plissement elle-même conserve son caractère de série continue de points; ce point de plissement double est alors un point de plissement double homogène. Si l'on trace, dans ces conditions, la ligne de plissement en projection v, x, elle s'étend continûment de la gauche vers la droite, — et tel est encore le cas si la ligne de plissement présente des propriétés plus compliquées, et qu'il y a deux points de plissement hétérogènes, comme je l'ai traité dans ces *Archives*, t. XV, pp. 284 et 483. Et cependant, outre cette ligne de plissement-là il y en a encore une autre. Mais elle ne traverse pas le champ de gauche à droite, de sorte que deux possibilités se présentent: ou bien elle constitue une courbe fermée en projection v, x, ou bien elle commence et aboutit aux limites $v = b$.

Nous allons parler de quelques propriétés des points principaux de cette ligne, en particulier de ses points de plissement doubles. M. Korteweg a montré que ces points sont de deux espèces. Ou bien c'est un double-point où deux points de plissement homogènes surgissent ou coïncident, ou bien ce sont deux points de plissement hétérogènes qui apparaissent ou disparaissent en coïncidant. Bien qu'à un point de vue physique de pareils points de plissement aient des caractères différents, à un point de vue mathématique ils satisfont aux mêmes conditions, et sur la ligne de plissement un pareil double-point hétérogène opère la transition entre une série de points de plissement réali-

sables et une autre série de points de plissement qui ne sont pas réalisables.

Maximum ou minimum de température dans une ligne de plissement.

Supposons qu'à une certaine température T un point de plissement double apparaît ou disparaît sur la surface ψ; à une température un peu plus basse il y alors deux points de plissement. Cela est vrai aussi bien pour un double-point homogène que pour un double-point hétérogène, comme nous les dénommerons brièvement. En un tel point de plissement on a, le long de la courbe de plissement, $\frac{dT}{dx} = 0$ et $\frac{dT}{dv} = 0$. Mais pour un double-point homogène on a en outre $\frac{dT}{dp} = 0$. Cette propriété résulte de l'expression trouvée antérieurement pour $\frac{dp}{dT}$ [1]), parce qu'en un double-point homogène $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ (voir p. 58). En un double-point hétérogène on n'a pas $\frac{dT}{dp} = 0$, comme il résulte encore de la même valeur de $\frac{dp}{dT}$, car en un pareil point on n'a pas $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, mais $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$. La circonstance, qu'en un double-point hétérogène $\frac{dT}{dp}$ n'est pas nul, se reconnaît d'ailleurs immédiatement, si l'on songe qu'en un pareil point on a aussi $dp = 0$, de sorte que $\frac{dT}{dp}$ prend une forme indéterminée, dont nous déterminerons tantôt la vraie valeur. Aussi a-t-on en un pareil point double $\frac{dv}{dx} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$, ce qui n'est pas le cas pour un double-point homogène.

Pour un double-point homogène, des 6 dérivées dont il peut être question trois sont égales à 0; il en reste donc 3 dont la valeur doit être déterminée, savoir $\frac{dv}{dx}$, $\frac{dv}{dp}$ et $\frac{dp}{dx}$.

[1]) Ces *Archives*, 30, 266, 1896.

Or, si nous écrivons:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{dT}{dx}}{\frac{dT}{dv}}$$

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}$$

et

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\frac{dT}{dx}}{\frac{dT}{dp}},$$

les numérateurs et les dénominateurs de ces trois expressions sont nulles. Si nous différentions le numérateur et le dénominateur de la première expression par rapport à x, de la deuxième par rapport à v et de la troisième par rapport à p, nous trouvons:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}\frac{dv}{dx}}$$

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\frac{d^2T}{dp^2}\frac{dp}{dv}}{\frac{d^2T}{dv^2}}$$

et

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}\frac{dx}{dp}}{\frac{d^2T}{dp^2}}$$

ou

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}}, \quad \left(\frac{dv}{dp}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dp^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}} \text{ et } \left(\frac{dp}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{dT^2}{dp^2}}.$$

Il est possible de vérifier ces propriétés en écrivant, pour le voisinage immédiat de la température de plissement minima ou maxima:

$$T = T_1 \pm \alpha (x - x_1)^2 = T_1 \pm \beta (v - v_1)^2 = T_1 \pm \gamma (p - p_1)^2,$$

où le signe $+$ répond à la valeur minima de T et le signe $-$ à la valeur maxima.

Il s'ensuit

$$\alpha (x - x_1)^2 = \beta (v - v_1)^2 = \gamma (p - p_1)^2,$$

ou

$$\pm (x - x_1) \sqrt{\alpha} = \pm (v - v_1) \sqrt{\beta} = \pm (p - p_1) \sqrt{\gamma},$$

et

$$\frac{dv}{dx} = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}, \quad \frac{dp}{dv} = \pm \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}} \text{ et } \frac{dx}{dp} = \pm \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha}}.$$

Comme $\frac{dv}{dx} \times \frac{dp}{dv} \times \frac{dx}{dp} = +1$, les signes à choisir sont ou bien tous positifs, ou bien un est positif et deux sont négatifs. Ainsi, dans le cas où il y a une température de plissement minima ou maxima, si nous comptons les x de telle façon que $\frac{db}{dx}$ soit positif, nous avons $\frac{dv}{dx} > 0$ et $\frac{dp}{dx} < 0$, de sorte que $\frac{dp}{dv}$ est négatif. Mais tel n'est pas toujours le cas. Ainsi, dans le cas d'une ligne de plissement avec maximum de p $\left(\frac{dp}{dT} = 0\right)$, on a aussi $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$. Dans ce cas $\frac{dp}{dv}$ doit donc changer de signe.

Si nous examinons quels sont les caractères d'un double-point hétérogène, nous trouvons en premier lieu $\frac{dT}{dx} = 0$ et $\frac{dT}{dv} = 0$. Alors $\frac{dT}{dp}$ n'est pas nul, mais par contre il y a deux autres dérivées qui s'annulent. De $\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dx} \frac{dx}{dT}$ il résulte que $\frac{dp}{dx} = 0$ et de même $\frac{dp}{dv} = 0$, si nous songeons que $\frac{dp}{dT}$ a une valeur finie et que $\frac{dx}{dT} = \infty$. Le fait que p passe par un maximum ou par un minimum dans le cas d'un double-point hétérogène a déjà été traduit dans les figures des planches VI et X du tome X de ces *Archives*. Des 6 dérivées relatives aux projections de la

ligne de plissement il y en a 4 qui sont égales à zéro. Il en reste deux dont la valeur est à déterminer, notamment $\frac{dp}{dT}$ et $\frac{dv}{dx}$.

Si nous écrivons $\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{dp}{dx}}{\frac{dT}{dx}}$, nous trouvons par différentiation du numérateur et du dénominateur:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{d^2p}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dx^2}}.$$

Si nous écrivons $\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{dT}{dx}}{\frac{dT}{dv}}$, nous trouvons:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}}.$$

Ce qui suit peut servir de vérification. Posons de nouveau, dans le voisinage immédiat du double-point:

$$T = T_0 \pm \alpha (x - x_0)^2 = T_0 \pm \beta (v - v_0)^2$$

et

$$p = p_0 \pm \gamma (x - x_0)^2 = p_0 \pm \delta (v - v_0)^2.$$

Pour une valeur minima de T et p on doit choisir le signe supérieur, et inversement. Nous avons donc les relations suivantes:

$$\alpha (x - x_0)^2 = \beta (v - v_0)^2$$

et

$$\gamma (x - x_0)^2 = \delta (v - v_0)^2,$$

d'où

$$\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{\beta}{\delta}.$$

Puis

$$\frac{T - T_0}{\alpha} = \pm \frac{p - p_0}{\gamma}.$$

Dans cette dernière équation on doit choisir le signe + lorsque, comme c'est le cas, T et p sont tous les deux maximum ou minimum. On trouve alors

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{\alpha}$$

et

$$\frac{dv}{dx} = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} = \pm \sqrt{\frac{\gamma}{\delta}}.$$

Il résulte de la déduction que cette valeur de $\frac{dv}{dx} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T}$.

Nous trouvons donc pour $\frac{dp}{dT}$ une valeur déterminée, et comme il n'y a pas de valeur plus basse de T s'il y a un minimum de température de plissement, et pas de valeur plus élevée s'il y a un maximum, il faut que la projection p, T de la courbe de plissement présente des points de rebroussement [1]).

[1]) Dans le texte original hollandais et dans la traduction anglaise j'ai prétendu, mais à tort, qu'en un double-point hétérogène $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx}$. L'équation bien connue

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \frac{\left(\frac{\quad}{\quad}\right)}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}}$$

montre déja que cette égalité n'est possible que si $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = \infty$, ce qui n'est pas le cas en un double-point hétérogène. Il semble résulter de

$$dp = \left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} dv + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dx + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} dT$$

que, si $\frac{dv}{dx} = -\frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT}} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}$, comme cela a lieu en un pareil double-point, les deux premiers termes du second membre disparaissent. Mais cela n'est qu'apparent. En effet, en écrivant

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} \frac{dx}{dT} \left\{ 1 - \frac{\frac{dv}{dx}}{\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}} \right\} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx}.$$

Autres points particuliers de la courbe de plissement.

Il résulte de la forme trouvée autrefois (voir plus haut) pour $\frac{dp}{dT}$ que cette dérivée peut s'annuler, et l'expérience a appris qu'il y a certains mélanges qui présentent un maximum de p en projection p, T. Comme $\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dx}\frac{dx}{dT} = \frac{dp}{dv}\frac{dv}{dT}$, il faut que dans ce cas $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{dp}{dv}$ s'annulent également, si ce n'est dans des cas tout à fait exceptionnels. Alors p est la pression la plus haute ou la plus basse de la courbe de plissement. Des 6 dérivées il y en a encore une fois trois qui sont nulles, et les 3 autres, savoir $\frac{dx}{dT}$, $\frac{dv}{dT}$ et $\frac{dv}{dx}$ doivent être déterminées. Nous déduisons alors de

$$\frac{dx}{dT} = \frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{dp}{dx}}$$

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)^2 = \frac{\frac{d^2p}{dT^2}}{\frac{d^2p}{dx^2}}.$$

De

$$\frac{dv}{dT} = \frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{dp}{dv}}$$

nous tirons

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)^2 = \frac{\frac{d^2p}{dT^2}}{\frac{d^2p}{dv^2}}.$$

on voit que, si le facteur entre accolades s'annulle, les termes de tantôt ne s'évanouissent que si $\frac{dx}{dT}$ n'est pas infiniment grand. Or, en un double-point hétérogène ou précisément $\frac{dx}{dT} = \infty$.

Et

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{dp}{dx}}{\frac{dp}{dv}}$$

donne

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2p}{dx^2}}{\frac{d^2p}{dv^2}}$$

ce qui peut encore être vérifié à l'aide des équations:

$$p = p_1 \pm \alpha (T - T_1)^2 = p_1 \pm \beta (x - x_1)^2 = p_1 \pm \gamma (v - v_1)^2.$$

De même, si l'on a des lignes de plissement qui ne s'étendent pas de $x = 0$ à $x = 1$ et qui forment donc une courbe fermée, ou s'étendent d'un point de la ligne $v = b$ à un autre point de cette ligne, x peut atteindre un maximum ou un minimum. Alors $\frac{dx}{dT}$, $\frac{dx}{dv}$ et $\frac{dx}{dp}$ sont nuls et les trois autres dérivées $\frac{dp}{dT}$, $\frac{dv}{dT}$ et $\frac{dv}{dp}$ doivent être déterminées. Enfin, et c'est un cas qui se présente souvent, on peut avoir un minimum de la valeur de v; alors $\frac{dv}{dT}$, $\frac{dv}{dp}$ et $\frac{dv}{dx}$ sont nuls et ce sont $\frac{dT}{dx}$, $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{dp}{dT}$ qui doivent être déterminés.

Courbe de pression du système de trois phases et sa terminaison sur la ligne de plissement.

S'il existe à une certaine température un système de trois phases, il faut que la surface ψ présente un point de plissement caché; cela résulte de ce qui précède. Si la ligne spinodale est fermée du côté des petits volumes, il y a en outre un point de plissement réalisable, et même il peut y avoir un second point de plissement réalisable, si la température est supérieure à la température critique d'une des composantes. Nommons x_1 et v_1, x_2 et v_2, x_3 et v_3 les compositions et les volumes des trois phases, en supposant que les deux premières sont liquides et la troisième gazeuse, et posons $x_2 > x_1$. Il peut se présenter 3 cas, savoir: $x_3 > x_2 > x_1$; $x_2 > x_1 > x_3$ et $x_2 > x_3 > x_1$. Le premier cas se présente lorsque la

phase vapeur contient une plus grande proportion de la deuxième composante que chacune des deux phases liquides, c. à d. si $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ est toujours positif; le second cas arrive lorsque la phase vapeur contient une plus faible proportion de la deuxième composante, donc si $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ est négatif; enfin, le troisième cas exige que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ passe entre les deux phases liquides. Nous avons un exemple du premier cas dans les mélanges d'eau et SO^2, du second dans les mélanges d'éthane et de quelques alcools (supérieurs à l'alcool méthylique); quant au troisième cas il est représenté par les mélanges d'eau et de phénol.

Si pour un mélange de deux substances il y a un équilibre entre trois phases, cet équilibre est indépendant de la grandeur du volume; la valeur de $\frac{dp}{dT}$ peut donc être obtenue au moyen de la formule de Clapeyron, et nous pouvons écrire:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{W}{u},$$

si W est la quantité de chaleur mise en liberté, dans une diminution du volume, par la transformation d'une partie de la phase intermédiaire dans les deux autres phases, et si u est la diminution de volume. On arrive au même résultat si l'on suit la voie indiquée dans ces *Archives*, (2), 1, 78, 1897; notamment:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & \eta_1 \\ 1 & x_2 & \eta_2 \\ 1 & x_3 & \eta_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & v_1 \\ 1 & x_2 & v_2 \\ 1 & x_3 & v_3 \end{vmatrix}} = \frac{(x_1 - x_3)(\eta_2 - \eta_3) - (x_2 - x_3)(\eta_1 - \eta_3)}{(x_1 - x_3)(v_2 - v_3) - (x_2 - x_3)(v_1 - v_3)}.$$

On trouve encore cette même équation dans le cas où il y a équilibre entre trois phases: solide, liquide et gazeuse, dans un système binaire. L'allure de la ligne $p = f(T)$ est alors connue. C'est une courbe formée de deux branches superposées, qui se fusionnent à une certaine température maxima et dont la supérieure présente un maxi-

mum de pression. Mais dans le cas actuel l'allure est plus simple. Dans l'équilibre solide-liquide-gaz il y a deux branches; sur l'une d'elles le liquide est plus riche en une des composantes que le solide, et sur l'autre c'est l'inverse qui a lieu. Là où ces deux branches se raccordent, la valeur de x est la même pour le solide et le liquide, et en ce point la ligne $p = f(T)$ a un élément commun avec la courbe de fusion. On le reconnaît à la valeur de $\frac{dp}{dT}$, en posant p. ex. $x_2 = x_3$, en quel cas on obtient $\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_2 - \eta_3}{v_2 - v_3}$. Aussi a-t-on souvent énoncé la règle, que si deux phases ont la même composition la variation de l'équilibre avec la température ne dépend que de ces deux phases et est indépendante de la troisième. Mais l'égalité de composition de deux phases peut aussi se présenter dans l'équilibre entre 2 phases liquides et une phase gazeuse. Ainsi une des phases liquides peut prendre la même composition que la phase gazeuse, ou bien les deux phases liquides peuvent avoir la même valeur de x. Dans ce cas la règle susdite ne s'applique plus. Lorsqu'un corps solide a la même composition qu'un liquide et si p. ex. $x_2 = x_3$, η_2 n'est pas égal à η_3 et v_2 n'est pas égal à v_3. Alors il y a bien deux phases de même composition, mais ces deux phases ne sont pas *identiques*. Mais si une phase liquide a la même composition qu'une phase gazeuse, cela signifie que dans le triangle des trois phases un des côtés est réduit à zéro, et que ces deux phases sont devenues identiques. On trouve alors, en divisant le numérateur et le dénominateur par $x_2 - x_3$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_1 - \eta_3 - (x_1 - x_3)\left(\frac{d\eta_3}{dx_3}\right)_{pT}}{v_1 - v_3 - (x_1 - x_3)\left(\frac{dv_3}{dx_3}\right)_{pT}}$$

ou

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{W_{13}}{r_{13}}.$$

Il résulte de la forme de $\frac{dp}{dT}$ que cette valeur est égale à $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_3}$, si l'on mène une section dans la surface de saturation correspondant à $x = x_3$. En d'autres termes: le triangle des trois phases, dans sa position extrême, repose sur cette section en la touchant, une conclusion que nous aurions pu faire immédiatement. On reconnaît en effet immédiate-

ment que la coïncidence des points x_2 et x_3 du triangle des trois phases se produit en un point de plissement, de sorte que l'extrémité de la courbe $p = f(T)$ est située sur la ligne de plissement. Nous avons donc un point de plissement là où x_2 et x_3 coïncident, et comme la projection p, T de la ligne de plissement est l'enveloppe de la projection p, T des sections de la surface de saturation par des plans $x =$ Cte, il y a contact entre la ligne de plissement et les projections p, T des sections, donc aussi entre cette ligne et l'extrémité de la projection p, T de la courbe de pression des trois phases, puisque le dernier élément de cette courbe coïncide avec cette section. Dans mes précédents dessins, je n'ai pas encore tenu compte de ce contact. Si la courbe de pression des trois phases présente deux points terminaux, il y a deux portions séparées de la partie réalisable de la ligne de plissement qui sont réunies par la courbe de pression des trois phases, et les points de rencontre sont de nouveau des points de rebroussement, tout comme pour la portion cachée de la ligne de plissement. Mais maintenant se présente la question suivante. Nous savons que la forme de la section de la surface de saturation correspondant à une valeur déterminée de x se compose, dans le cas le plus simple, de deux branches, et que sur la branche supérieure la valeur de $\frac{dp}{dT}$ peut être négative. Or, la valeur de $\frac{dp}{dT}$ peut-elle être négative pour la pression du système des trois phases? Cela n'a jamais été observé, que je sache; mais on s'est encore peu occupé jusqu'ici de la variation de cette pression avec la température, ou de la détermination d'autres grandeurs, comme x et v. Si la valeur de $\frac{dp}{dT}$ pouvait devenir négative, — et je ne vois aucune raison pour laquelle cela soit impossible a priori —, cela ne peut se présenter qu'en un point d'une portion de courbe de plissement qui descend lorsque la température s'élève. L'extrémité de la courbe de pression du système de trois phases, c. à d. le point de plissement, doit donc aussi être située sur la partie de la section de la surface de saturation comprise entre le minimum de pression et le point de contact critique, et l'on sait que dans cette partie la ligne de plissement en projection p, T doit s'abaisser, puisqu'elle est l'enveloppe des sections de la surface de saturation. Si $\frac{dp}{dT}$ est négatif au point terminal, il faut que sa valeur ait passé par 0; or une valeur 0 exige que la transformation de la phase moyenne dans

les deux autres ensemble se fasse sans développement de chaleur, c. à d. que s'il y a dégagement de chaleur par la transformation dans l'une des phases extrêmes, la transformation dans l'autre phase extrême doit se faire avec absorption de chaleur [1]). Et a priori nous ne pouvons pas déclarer que cela est impossible.

Remarquons enfin que $\frac{dp}{dT}$ ne peut pas devenir infiniment grand. Il faudrait pour cela que le dénominateur fût nul, sans que le numérateur le soit. Or ceci exige que l'aire du triangle des trois phases soit nul, c. à d. que les trois points soient placés en ligne droite. Tel est le cas si deux des points coïncident, mais alors le numérateur aussi est nul. Ces trois points sont toujours situés sur une même isobare; or, une ligne p peut bien être coupée en 3 points par une droite, mais il en devrait être de même d'une ligne q aux mêmes points; cette remarque suffira, je pense, pour faire comprendre que ce cas ne se présentera jamais.

La projection p, T de la courbe des trois phases s'élève donc généralement avec la température; au-dessous de chaque point de cette courbe il y a un point (caché) de la courbe de plissement, et au-dessus un deuxième point (réalisable) de cette même courbe. Ce second point ferait défaut si le pli n'était pas fermé au volume limite.

Formes des lignes de plissement en projection p, T.

Conformément aux considérations précédentes, je décrirai une forme possible de la ligne de plissement, dans le cas de deux composantes pour lesquelles le rapport $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ est un grand nombre, et pour lesquelles la température à laquelle le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ s'est réduit à un point est bien plus élevé que $(T_k)_1$. Prenons comme exemple le mélange hélium et hydrogène, que MM. Kamerlingh Onnes et Keesom ont étudiés, d'abord par l'expérience, puis théoriquement, ou bien le mélange hélium et eau. Comme il y a alors deux formes possibles, je les décrirai toutes

[1]) Les figures de la page 126, Cont. II, où j'ai représenté les valeurs de v_{21} et w_{21} pour des phases coexistantes, devraient être complétées pour le cas où il y aurait miscibilité imparfaite.

deux, sans examiner pour le moment laquelle des deux formes se présente réellement.

Comme b est plus grand pour l'hydrogène que pour l'hélium, c'est l'hélium qui est la première composante. Nous remarquons en premier lieu que pour $T < (T_k)_1$ il y a un pli complexe, s'étendant sur toute la largeur. Pour $T > (T_k)_1$ le lieu $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est fermé du côté de l'hélium; mais $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est une courbe fermée qui dépasse $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ du côté de l'hélium, de sorte qu'il y a intersection de $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et $= 0$ $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. La ligne spinodale, qui reste voisine de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ du côté de H^2, s'éloigne de plus en plus de cette ligne, à mesure qu'elle s'avance du côté de l'hélium, pour rester en dehors de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Je continuerai à admettre que la ligne spinodale reste fermée du côté des petits volumes. Les changements qui devraient être introduits si tel n'était pas le cas pourront être facilement apportés au résultat auquel nous arriverons. Pour $T > (T_k)_1$ il y a alors trois points de plissement. Si T diffère fort peu de $(T_k)_1$ il y a d'abord un point de plissement ordinaire dans le voisinage de l'hélium; puis il y a deux points de plissement hétérogènes, dont l'un, situé dans la région des tous petits volumes, est réalisable, tandis que l'autre est caché (voir les figg. 12 et 13, pp. 80 et 82).

Si c'était le premier point de plissement qui se confond avec le point caché, ainsi que je l'ai supposé en partant de ces figures, il ne resterait qu'un seul point de plissement; mais il peut se présenter un autre cas encore, plus compliqué. Si $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sont complètement séparés, ainsi que cela arrive si la température est suffisamment élevée, la ligne spinodale peut circuler autour des deux courbes, comme je l'ai représenté plus d'une fois, ou bien elle peut se segmenter entre ces deux courbes. Pour que la ligne spinodale se segmente il faut que les deux lieux géométriques $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ soient tellement distants l'un de l'autre, qu'entre eux apparaisse un point où non seulement $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ sont positifs, mais où en même temps leur produit est

égal à $\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2$, ce qui peut arriver d'autant plus tôt que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ est plus voisine. Dans ce cas il se forme deux nouveaux points de plissement réalisables. A une température un peu plus élevée il y a alors 5 points de plissement, parce qu'il est venu s'en ajouter deux aux trois de tantôt. Et maintenant, comme je l'ai montré en parlant d'une pareille segmentation, le point de plissement se confondra, à une température un peu plus élevée, avec un des nouveaux points de plissement réalisables nouvellement formés, et disparaîtra comme une paire de points de plissement hétérogènes. Il reste donc 3 points de plissement réalisables, dont un est le point de plissement de la moitié du pli (transversal) du côté de l'hydrogène; les deux autres sont les points de plissement supérieur et inférieur de la moitié du pli qui s'est détachée comme pli longitudinal. En d'autres termes: une moitié du pli est le pli qui entoure la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et l'autre moitié circule autour de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Pour cette seconde moitié la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ remplit à plus d'un point de vue le rôle que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ remplit d'ordinaire. La segmentation de la ligne spinodale, par laquelle un pli longitudinal se détache du pli transversal, peut donc s'opérer de telle façon que ce pli longitudinal existe à des températures où il y a encore une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ pour la même valeur de x, mais cette segmentation reste alors limitée à de tout petits volumes (mélanges d'eau et de phénol); ou bien elle peut s'opérer de telle façon que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ n'existe plus pour la même valeur de x, mais il n'est pas nécessaire alors que les volumes soient aussi petits. On pourrait dire: le détachement du pli longitudinal peut se produire de telle sorte que les deux portions du pli existent l'une au-dessus de l'autre, ou l'une à côté de l'autre.

D'ailleurs, il peut se présenter le cas que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a entièrement disparu et que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ existe seul. Il n'y a alors qu'un pli longitudinal. Cela n'est possible qu'à des températures supérieures à $(T_k)_1$

et $(T_k)_2$, et si ce que j'ai appelé T_g est plus grand que $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$.

J'ai dessiné fig. 27 [1]) la projection p, T de la ligne de plissement, qui dans le plan v, x est une ligne s'étendant continûment de gauche à droite. A la température critique de H_1 cette courbe présente trois points, dont le plus bas est le point de plissement caché entre E et F. J'ai choisi arbitrairement la situation des points E et F, de sorte qu'il pourrait se faire que E fût à la droite de $(T_k)_1$. A la température T_D, la température de segmentation, il se présente deux nouveaux points. A T_F deux points de plissement hétérogènes se confondent. A la température T_G le pli longitudinal détaché disparaîtrait. Entre T_G et T_D

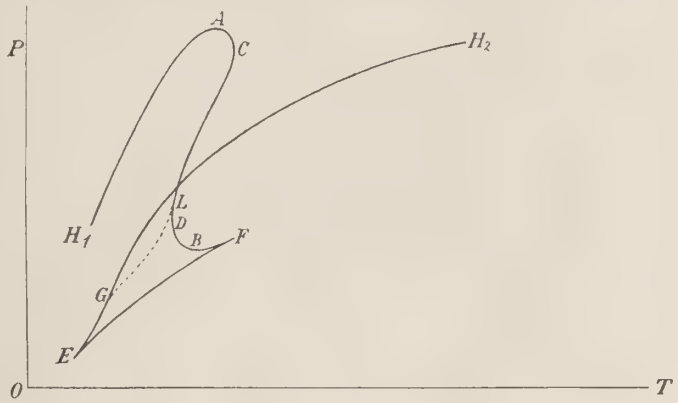


Fig. 27.

le pli détaché présente deux points de plissement. Entre G et L s'étend la courbe de pression des trois phases, dont l'extrémité L est choisie de telle façon que le point D (point de segmentation) est situé au-dessous du triangle des trois phases et ne saurait donc être observé. On ne peut donc réaliser expérimentalement que les trois portions suivantes 1°. H_2G, 2°. H_1ACL, 3°. GL. Si la supposition, que le pli est fermé du côté

[1]) Dans cette figure l'allure de la courbe de plissement est tracée en supposant que la ligne spinodale puisse en effet passer entre $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Un examen ultérieur devra apprendre si cette complication peut se présenter oui ou non. Si elle peut se présenter, la partie de droite du pli (pli transversal) sera beaucoup plus étroite que si la complication ne se présente pas. Dans le dernier cas la partie de droite est un pli composé.

des volumes limites, était inexacte, on n'aurait qu'à ouvrir en A et C la partie supérieure de la courbe et faire monter les deux branches séparées asymptotiquement vers l'infini. Cette ligne de plissement ne diffère donc pas essentiellement de celle que j'ai dessinée; seulement une des branches, la branche de gauche, atteint alors un maximum et un minimum de pression et un maximum et un minimum de température. Si l'on dessinait la projection T, x, il y aurait 2 maxima et deux minima, et de même en projection p, x. Mais la projection v, x reste simple. Si le pli est fermé aux volumes limites, il y a un minimum de volume; dans le cas contraire ce minimum est remplacé par deux points où $v = b$. Car ni pour un double-point homogène, ni pour un double-

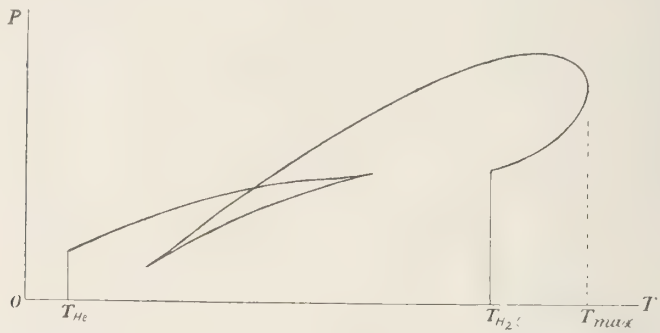


Fig. 28.

point hétérogène on n'a $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pt} = 0$. Et au point où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pt} = 0$, ou $\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pt} = 0$, la valeur de $\frac{dp}{dT}$ (voir p. 242) ne présente rien de particulier.

La deuxième forme différera de celle décrite ici en ce sens, que la température à laquelle le pli longitudinal se détache est censée être $(T_k)_2$, la température critique de la deuxième composante.

Cela pourra avoir lieu si la température à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît est non seulement plus élevée que $(T_k)_1$, mais aussi plus élevée que $(T_k)_2$ (c'est là un cas que je visais déjà plus haut).

Alors la projection p, T est représentée par la fig. 28. La plus haute température qui se présente est celle à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît.

La possibilité de la deuxième forme dans le cas de mélanges d'hélium

et d'hydrogène, c. à d. la possibilité d'avoir dans ce cas $T_g > (T_k)_2$, résulte d'ailleurs directement de la formule donnée pour T_g (p. 71), savoir

$$MRT_g = 2\,\frac{a_1 + a_2 - 2\,a_{12}}{b}\,x\,(1-x)\,\frac{1-y}{(1+y)^2}.$$

Dans le cas notamment où a_1 et a_{12} peuvent être négligés et où $b_1 < b_2$ et $x > \frac{1}{3}$, on trouve en effet $T_g > (T_k)_2$. C'est ainsi que pour $x = 0{,}4$, ce qui correspond à $\frac{b_1}{b_2 - b_1} = 0{,}3704$, on a $MRT_g > \frac{8}{27}\,\frac{a_2}{b_2}$.

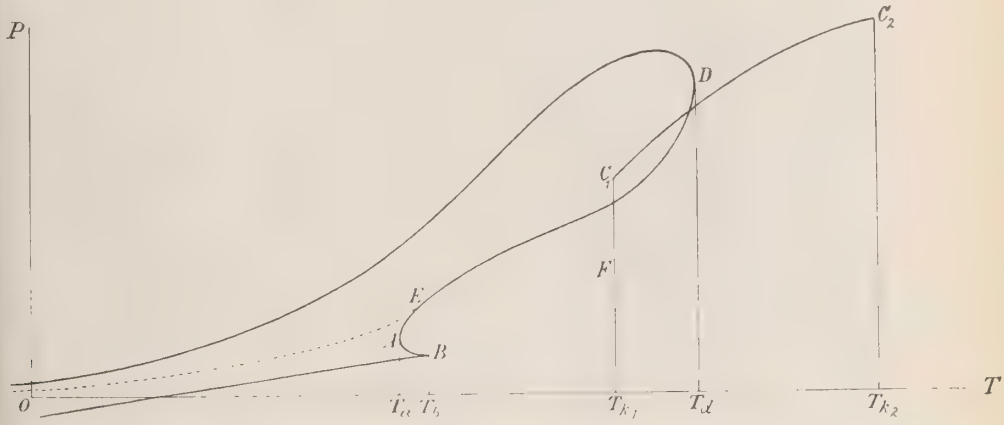


Fig. 29.

Pour une plus grande valeur de x cette valeur de T_g serait plus grande encore; mais, si $a_1 + a_2 - 2\,a_{12}$ est notablement plus petit que a_2, le résultat peut évidemment être différent. Dans ce cas le pli reste complexe jusqu'à $T = (T_k)_2$. A cette température le lieu $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a disparu, et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ existe encore. Au-dessus de $(T_k)_2$ le pli complexe doit donc être considéré comme un pli longitudinal.

Si dans le cas décrit ci-dessus nous avons affaire à une ligne de plissement continue dans le plan v, x, qui commence à gauche au point critique de la première composante et se termine au point critique de la seconde composante, il se peut qu'il y ait un maximum et un mini-

mum de x; mais il y a encore une autre possibilité, qui est réalisée probablement par des mélanges d'eau et de phénol. Il est évident que la première ligne, qui commence et aboutit aux points critiques des composantes, doit subsister si nous continuons à admettre que le pli reste fermé du côté des volumes limites; dans le cas contraire elle se sépare en deux portions, que je considère comme deux parties d'une même branche de la courbe de plissement. S'il peut exister encore une autre branche, il faut que ce soit une courbe séparée et fermée, et, si l'on suppose que le pli est ouvert du côté des volumes limites, elle peut être considérée comme partant d'un point de la ligne $v = b$ pour aboutir en un autre point de cette ligne. Nous nous trouvons dans ce cas, si

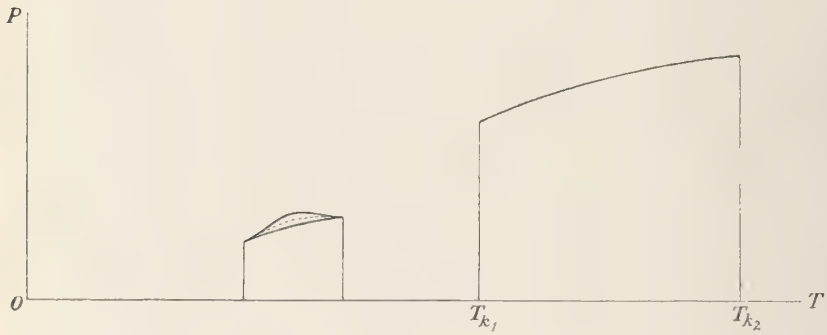


Fig. 30.

le détachement du pli longitudinal se produit à une température plus basse que $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$. Dans ce cas le pli longitudinal doit se retirer à des volumes plus petits que ceux de la binodale liquide du pli transversal, à une certaine valeur de T plus élevée que la température de détachement; c'est ce qui a été décrit plus haut. Alors il n'y a plus de système de trois phases, et la branche de la ligne de plissement mentionnée en premier lieu, qui joint les points critiques des composantes, a une allure aussi simple que possible. J'ai représenté fig. 29 la projection p, T de ce cas. A une température $T = T_A$, inférieure à $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$, le détachement du pli longitudinal se produit et il y a un double-point homogène. A $T = T_b$ il y a un double-point hétérogène, et à T_d encore un double-point homogène. Si nous supposons que le pli longitudinal est ouvert pour $v = b$, p_D doit être considéré comme infiniment grand et la partie supérieure de la deuxième branche dis-

paraît. La courbe de pression des trois phases, qui se termine en E, devra d'autre part aboutir, ou plutôt commencer à $T = 0$.

Nous aurions un cas très simple et remarquable d'une seconde branche en forme de courbe fermée si la température la plus basse à laquelle se présente un double-point hétérogène était légèrement inférieure à la température à laquelle ce double-point disparaît de nouveau; cette température étant d'ailleurs inférieure à $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$. Alors la température à laquelle il y a de nouveau un double-point hétérogène ne serait qu'un peu plus élevée que la première. La fig. 30 donne encore une fois la projection p, T de ce cas. Il peut y avoir alors un système de trois phases dont la courbe de pression est indiquée par la ligne pointillée. Le liquide commence à se séparer en deux phases à une température bien plus basse que $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$, et il redevient homogène à une température un peu plus élevée que celle-là, du moins si l'on a pris une valeur de x comprise entre celles qui correspondent aux extrémités de la courbe de pression du système des trois phases. En projection v, x, nous avons alors une petite figure fermée avec maximum et minimum de volume.

Mais il y a tant de formes possibles pour la ligne de plissement que leur examen remplirait tout un mémoire. Au fur et à mesure que l'expérience les fera connaître, les règles que j'ai données dans cette étude seront suffisantes, j'espère, pour les faire comprendre. Je me propose pourtant d'indiquer prochainement plus en détail, par quelques développements mathématiques, les circonstances dans lesquelles les formes examinées ici se présentent.

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DES RAIES SPECTRALES,

PAR

P. ZEEMAN.

I. Décomposition magnétique des raies spectrales et intensité du champ.

On peut parfaitement définir l'intensité d'un champ magnétique par la mesure dans laquelle il produit la décomposition d'une raie spectrale. Ainsi p. ex. la distance des composantes extrêmes d'un triplet peut être déterminée avec une grande précision Les composantes d'une raie scindée par un champ magnétique sont tout aussi nettes que la raie primitive elle-même, et on sait avec quelle précision on peut faire des mesures sur des spectrogrammes.

Deux champs magnétiques peuvent être dits également intenses s'ils produisent une même décomposition d'une raie spectrale, et deux différences d'intensité magnétique sont égales si les variations de distance des composantes sont égales. On définit par là une certaine échelle d'intensité de champs magnétiques, mais le zéro et l'unité peuvent encore être choisis arbitrairement. Toutes les conditions nécessaires pour comparer *indirectement* diverses intensités d'une grandeur sont satisfaites [1]).

En employant cette méthode de mesure d'une force magnétique, on a d'ailleurs cet avantage qu'on fait directement usage d'une propriété des atomes.

Pour l'application de l'échelle en question, la nature de la relation fonctionnelle entre l'intensité du champ et le degré de division est sans importance. Il suffit que la fonction n'ait qu'une seule valeur. Les

---

[1]) Comp. Runge, Maass und Messen, Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. V, I, 1903.

déterminations actuelles les plus précises [1]), de même que la théorie, nous apprennent que selon toute probabilité le degré de décomposition des raies spectrales est proportionnel à l'intensité du champ où se trouve la source lumineuse. Si cette relation simple existe réellement, notre échelle d'intensité du champ magnétique devient identique à celle que l'on emploie habituellement.

Une fois que le facteur de réduction est connu, nous pouvons déduire de la décomposition d'une raie spectrale donnée l'intensité du champ en mesure absolue.

Suivant les mesures faites par M. Färber [2]) sur les raies 4678 Cd et 4680 Zn, obtenues en faisant j'aillir une étincelle entre des électrodes de zinc et de cadmium, le facteur de réduction pouvait être déterminé avec une erreur probable bien plus petite que $^1/_{100}$.

Cette méthode et toutes celles qui ont été employées jusqu'ici pour mesurer des champs magnétiques font connaître l'intensité du champ en un seul point; ou plutôt la valeur moyenne pour une surface pas toujours très petite, ou pour un petit espace, est prise pour la valeur en un point de cette surface ou de cet espace.

La décomposition magnétique des raies spectrales permet *de trouver l'intensité du champ à la fois en tous les points d'une ligne droite.*

Pour le montrer, je me suis servi de tubes à vide contenant un peu de mercure. Les tubes employés avaient des capillaires d'environ 8 cm. de longueur et dont le diamètre variait entre $^1/_2$ et $^1/_4$ mm. La forme était celle recommandée par M. Paschen [3]), et employée par MM. Runge et Paschen dans leur étude du rayonnement du mercure dans un champ magnétique.

Si l'on chauffe un peu le tube, il est traversé par la décharge et l'on obtient dans le capillaire une lumière intense, qui augmente encore considérablement si l'on place le tube dans un champ magnétique. On remarque alors que pour une densité déterminée de la vapeur il y a une certaine valeur de l'intensité du champ magnétique pour laquelle l'intensité lumineuse est la plus forte. C'est ce que l'on constate nettement en excitant un électro-aimant semi-annulaire de du Bois. Vu la

---

[1]) Voir en particulier: A. Färber, Über das Zeeman-Phänomen, *Ann. d. Phys.*, 9, 886, 1902.

[2]) loc. cit.

[3]) Paschen. Eine Geisslersche Röhre zum Studium des Zeeman-Effectes. *Physik. Zeitschr.*, 1, 478, 1900.

grande self-induction, le champ magnétique ne s'accroît que lentement, et l'on observe nettement un instant où l'intensité lumineuse est maxima, du moins si la tension de vapeur dans le tube n'est pas trop élevée.

Une fois que la densité de vapeur a été convenablement choisie, dans un champ d'intensité donnée, il suffit de chauffer fort peu le tube pour entretenir son illumination.

Si le tube est placé entre les pôles coniques d'un électro-aimant de du Bois, dans un plan perpendiculaire à la droite qui joint les pôles, le champ varie évidemment d'intensité d'un point du tube à un autre. Si nous examinons au spectroscope la lumière émise par chaque point du tube, nous observons évidemment qu'en tous les points la division magnétique n'est pas la même.

Mais il est possible d'examiner *simultanément* au spectroscope tous les points du tube. Il suffit pour cela de projeter à l'aide d'une lentille une image bien nette du tube sur la fente du spectroscope, qui doit d'ailleurs satisfaire à une certaine condition; notamment celle-ci, qu'à chaque point de la fente corresponde un seul point de l'image spectrale. Cette condition est satisfaite par un spectroscope à prisme, par un spectroscope à échelons, par un spectroscope à reseau plan, mais non par un réseau concave disposé à la façon de Rowland. Pour pouvoir se servir d'un pareil réseau, il faut opérer p. ex. de la façon indiquée par MM. Runge et Paschen [1]).

Mes expériences ont été faites suivant cette dernière méthode.

Je donnerai comme exemple la raie bleue du mercure (4359), qui est séparée en un sextet.

La distribution de la force magnétique dans un plan perpendiculaire à la ligne de jonction des pôles d'un électro-aimant de du Bois, dont la distance polaire est de 4 mm., est figurée par un magnétogramme optique fusiforme; la fig. 1 de la pl. XVIII en reproduit une partie. Cette figure est la reproduction, agrandie 9 fois, d'une épreuve négative. La lumière des deux composantes intérieures peut être éteinte au moyen d'un nicol. Il reste alors de part et d'autre les deux fines raies. La fig. 2 (pl. XVIII) est une reproduction en grandeur naturelle d'un pareil magnétogramme; sur cette reproduction on ne voit plus que les deux composantes extérieures sont doubles. Pour juger de l'étendue du champ représenté par ce magnétogramme, on doit songer que 1 mm.

[1]) Kayser. Handbuch, Bd. I, p. 482.

dans le plan focal correspond à 1,80 mm. dans le plan des pôles, ou bien que 1 mm. de ce dernier plan correspond à 0,556 mm. sur le négatif. Dans la fig. 1 une longueur de 5 mm. correspond donc à 1 mm. dans le plan des pôles. Le magnétogramme entier fait connaître la force magnétique le long d'une ligne de 40 mm. de longueur. En se servant d'une lentille ayant une autre distance focale, on peut évidemment reproduire une portion plus grande du champ. Dans la partie moyenne du champ l'intensité est d'environ 24.000 C. G. S. Il va de soi qu'une *comparaison* des intensités du champ peut se faire avec une précision bien plus grande que celle que j'ai donnée tantôt pour une mesure absolue.

Si l'on veut comparer des intensités de champ magnétique avec une exactitude relativement élevée, on peut le faire plus facilement par une mesure de la distance entre les composantes que par une détermination magnétique directe.

Il va de soi que cette méthode ne sera employée que dans des cas difficiles, car, aussi longtemps que nos spectroscopes à grand pouvoir séparateur seront encore aussi incommodes et prendront encore tant de place, la méthode ne sera pas d'une utilité pratique.

Dans beaucoup de cas il y aura avantage à choisir une ligne spectrale qui se résout en un triplet.

En observant des phénomènes où la force magnétique varie rapidement avec le temps, on peut déterminer par la magnétisation des raies spectrales la valeur maxima de la force, même si le champ est fort peu homogène.

Dans certains cas il est fort important de pouvoir étudier un phénomène dans des champs d'intensités différentes. La méthode que je viens d'exposer peut être appliquée dans ce cas et on pourrait l'appeler *la méthode du champ hétérogène.*

Je me propose d'étudier par cette méthode, dans des champs peu intenses, l'*asymétrie* de la décomposition des raies spectrales, prévue théoriquement par M. Voigt [1]). J'ai déjà donné antérieurement [2]), d'une autre façon, la preuve assez convaincante de l'existence de cette asymétrie. Je suis d'avis que les considérations émises il y a quelque temps

---

[1]) Voigt, *Ann. d. Phys.*, 1, 376, 1900.

[2]) Zeeman, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, décembre 1899, p. 328.

par M. LORENTZ [1]) rendent désirable qu'on confirme d'une autre manière encore l'existence de cette dissymétrie particulièrement faible.

II. LES INTENSITÉS DES COMPOSANTES DES RAIES DÉCOMPOSÉES PAR UN CHAMP MAGNÉTIQUE.

Lorsqu'une raie spectrale est changée en un triplet par un champ magnétique, les deux composantes extérieures et la moyenne ont en général des intensités différentes. Suivant la théorie élémentaire que M. LORENTZ a donnée du phénomène de la décomposition magnétique [2]), il faut qu'il existe un rapport bien simple entre ces intensités. Si l'on représente par I_1 et I_3 les intensités des composantes extérieures et par I_2 celle de la composante centrale, on peut s'attendre à ce que

$$I_1 = I_3 = \frac{1}{2} I_2. \qquad (1).$$

On a constaté à diverses reprises que cette relation n'est généralement pas satisfaite, et bien souvent on trouve des triplets où, contrairement à (1), la composante centrale est faible tandis que les deux extrêmes sont intenses.

On peut réellement indiquer des cas où les intensités sont autres que ne l'exprime l'équation (1) [3]). Mais il y a aussi beaucoup de cas où la contradiction avec cette relation n'est qu'apparente, parce qu'on perd de vue une circonstance sur laquelle je désire attirer l'attention et que les autorités en cette matière n'ont pas encore examinée sous ce rapport.

Dans l'étude très importante de MM. RUNGE et PASCHEN [4]), un cristal de calcite était placé devant le tube introduit dans le champ magnétique. Une lentille de quartz projetait dans le plan de la fente les deux images formées par la calcite. L'une ou l'autre de ces deux images pouvait être examinée séparément.

---

[1]) LORENTZ, *ibidem*, novembre et décembre 1905, p. 579.

[2]) Ces *Archives*, (2), 2, 1, 1898.

[3]) Les raies présentant nettement la polarisation partielle observée par MM. EGOROFF et GEORGIEWSKY (*Comptes rendus*, 124 et 125, 1897) sont dans ce cas.

[4]) C. RUNGE u. F. PASCHEN, *Abh. d. Berl. Akad.* Anhang 1902.

Ces auteurs rapportent: „Bei richtiger Stellung des Kalkspaths bestand das eine Bild aus Licht, dessen elektrische Schwingungen in der Lichtquelle parallel den Kraftlinien vor sich gehen, das andere Bild aus Licht, dessen elektrische Schwingungen in der Lichtquelle auf den Kraftlinien senkrecht stehen. Dass die Ebene der Schwingungen nach dem Durchsetzen des Kalkspaths durch die Quarzlinse gedreht wird, thut nichts zur Sache".

Leur méthode sépare donc sans aucun doute les composantes dont les vibrations s'effectuent verticalement de celles qui vibrent horizontalement. Mais le rapport des intensités des composantes, tel qu'il existe dans la lumière émise et dont il n'est question qu'en passant dans l'étude de MM. Runge et Paschen, peut être modifié selon les circonstances. Car si le réseau renvoie à des degrés différents les vibrations verticale et horizontale, la rotation de la direction de vibration dans les faisceaux qui traversent la lentille de quartz aura son influence sur l'intensité observée.

On connaît depuis longtemps l'influence polarisante des réseaux, et en général on peut donc s'attendre à ce que la direction des vibrations par rapport à celle des traits du réseau ne soit pas indifférente.

Je ne m'attendais pas à trouver une influence aussi grande que celle que j'ai observée dans quelques expériences, en opérant avec un grand réseau concave de Rowland. Je me suis borné à l'examen des raies jaunes du mercure et j'ai fait les observations dans le spectre du 1er ordre. Le faisceau lumineux incident faisait un angle d'environ 19° avec la normale au réseau. C'est dans la direction de la normale que j'ai fait des observations visuelles directes ou à l'aide de la photographie. Un tube à vide contenant un peu de mercure était placé dans un champ magnétique et une image en était projetée à l'aide d'une lentille de verre sur la fente de l'appareil spectral. C'est la lumière emise perpendiculairement aux lignes qui fut examinée.

La fig. 1 (pl. XIX) est une reproduction du triplet dans lequel se décompose la raie 5770. La distribution de l'intensité est en contradiction absolue avec l'equation (1).

Quelques observations faites à l'aide d'une flamme de sodium, dont la lumière tombait sur le réseau à peu près sous le même angle que tantôt, l'observation étant faite dans la direction de la normale, à travers un prisme de calcite, m'apprirent que la lumière réfléchie par le

réseau était fortement polarisée. Les vibrations verticales étaient de beaucoup les plus favorisées.

J'ai examiné ensuite l'influence d'une rotation du plan de polarisation de la lumière jaune du mercure sur la distribution de la lumière dans le triplet. Le plan de polarisation fut tourné en mettant devant la fente des plaques de quartz taillées perpendiculairement à l'axe. Je disposais de deux plaques épaisses respectivement de 2,15 et 4,17 mm. Suivant M. Gumlich [1]) la rotation dans une plaque de 1 mm. est de 22°,718 à 20°, pour la lumière du mercure dont la longueur d'onde est 5770; pour mes deux plaques la rotation était donc de

$$22{,}72 \times 2{,}15 = 48^\circ{,}90 \text{ et } 22{,}72 \times 4{,}17 = 94^\circ{,}7.$$

Le changement de distribution de lumière est frappant. Dans la fig. 3 les composantes extrêmes sont à peine sensibles. Le négatif reproduit correspond à la plaque qui tourne de 94°,7 le plan de polarisation. Il faut remarquer que la fig. 2, obtenue par une vibration faisant un angle de 45° avec la fente, répond à la distribution réelle des intensités dans la lumière émise.

Comme j'ai fait en sorte que les vibrations verticales et horizontales fussent également représentées dans toutes les composantes, c.à.d. que les circonstances fussent les mêmes pour toutes, pour ce qui regarde la direction de vibration, l'action polarisante du réseau n'avait plus aucune influence.

La distribution de la lumière dans la fig. 2 n'est certainement pas contraire à l'équation (1), et l'observation visuelle directe semble même la confirmer. Il va de soi qu'une reproduction photographique ne suffit pas pour juger des rapports des intensités; aussi je me propose de soumettre l'équation à une vérification numérique.

Si l'on désire connaître le vrai rapport des intensités des composantes d'une raie spectrale décomposée, il faudra à l'avenir faire en sorte que dans la région spectrale examinée la direction des vibrations fasse un angle de 45° avec la fente.

Dans les cas où quelques composantes d'une raie spectrale présentant un mode de décomposition compliqué sont faibles, il sera parfois possible de les renforcer à l'aide d'une plaque de quartz d'épaisseur con-

[1]) Gumlich, *Wied. Ann.*, 64, 333, 1898.

venable. Cela sera possible dans tous les cas où les vibrations incidentes ne sont pas celles qui sont réfléchies le plus fortement par le réseau.

Il est évident que l'on pourra tenir compte de ce qui précède avec d'autres spectroscopes, p. ex. dans le cas où, opérant avec un spectroscope à échelons de MICHELSON, on a déjà analysé la lumière incidente à l'aide d'un spectroscope auxiliaire. La réflexion et la réfraction dans les prismes de verre affaiblissent évidemment dans des mesures différentes les vibrations verticales et horizontales.

On rencontre dans quelques spectres riches en raies (p. ex. du fer) des cas où la relation (1) n'est pas vérifiée. Parmi les triplets produits par le champ magnétique, il y en a quelques-uns qui sont très rapprochés les uns des autres, et pour lesquels la distribution d'intensité est précisément contraire. Sans poursuivre l'analyse on peut conclure que pour l'une ou l'autre des deux espèces la relation (1) n'est pas applicable.

Enfin, j'ai encore tourné le réseau de 180° dans son plan. J'ai obtenu ainsi la distribution de lumière reproduite par la fig. 4; elle se rapproche fort de celle de la fig. 2, obtenue par l'interposition d'une plaque de quartz.

Remarques relatives à la planche XIX.

Les figures sont des photographies, agrandies à peu près 30 fois, de la raie Hg 5770.

Dans tous les cas une lentille de verre a projeté sur la fente l'image de la source lumineuse.

La fig. 1 a été obtenue sans plaque de quartz devant la fente.

La fig. 2 a été obtenue en plaçant devant la fente une plaque de quartz tournant le plan de polarisation de 45°; la distribution de l'intensité lumineuse est conforme à celle qui existe dans la source.

La fig. 3 a été obtenue en plaçant devant la fente une plaque de quartz tournant le plan de polarisation de 90°. La durée d'exposition a été trois fois plus longue que pour les figures précédentes. Cependant les composantes extrêmes sont très faibles et à peine visibles dans la reproduction.

La fig. 4 a été obtenue après rotation du réseau de 180° dans son propre plan.

III. DISSYMÉTRIE DE LA DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DANS DES CHAMPS INTENSES.

1. La *méthode du champ hétérogène*, que j'ai indiquée dans le chapitre I, peut donner immédiatement une idée de la façon dont un certain

phénomène varie avec l'intensité du champ, et en même temps on a la certitude que toutes les autres circonstances sont les mêmes.

Ainsi que je l'ai annoncé dans ce premier chapitre, j'espérais pouvoir appliquer cette méthode à l'étude d'une asymétrie dans la décomposition des raies spectrales, prédite d'abord théoriquement par M. VOIGT [1]). et examinée plus tard à un autre point de vue par M. LORENTZ [2]).

Le résultat théorique de M. VOIGT, dans le cas où l'on a affaire à une division en *triplet*, est littéralement celui-ci: „dass das normal zu den Kraftlinien wahrnehmbare Duplet der parallel zu *R* (force magnétique) polarisirten Componenten bei kleineren Feldstärken in der Weise unsymmetrisch ist, dass *die nach Rot liegende Componente die grössere Intensität, die nach Violett hin liegende aber den grösseren Abstand von der ursprünglichen Absorptionslinie besitzt.*" M. VOIGT parle ici d'une raie d'absorption parce qu'il part de ce qu'on appelle l'effet inverse; mais, vu le parallélisme entre les phénomènes de l'émission et de l'absorption, les raies d'émission doivent présenter des phénomènes analogues.

D'après les formules de M. VOIGT, la grandeur de l'asymétrie, c. à d. le rapport des distances des composantes extrêmes à la raie médiane, serait indépendante de l'intensité du champ. Il est d'ailleurs probable que l'asymétrie est à la limite de ce qui est observable.

J'ai déjà attiré autrefois [3]) l'attention sur quelques cas de décomposition asymétrique, et les mesures publiées plus tard par d'autres observateurs confirment certainement l'existence de cette asymétrie.

Mais il me semble qu'un examen détaillé de l'allure de la décomposition à travers toute l'échelle des intensités du champ, depuis des champs faibles jusqu'à des champs intenses, serait très importante pour la théorie. Il est certain que les parties les plus intéressantes de l'échelle sont précisément les champs très faibles et les champs très forts.

L'exemple le plus frappant que je connaisse d'une décomposition asymétrique est fourni par les raies jaunes du mercure (5791). L'examen de la structure d'une de ces raies ne saurait être faite à l'aide de l'interféromètre de MICHELSON. En effet, la condition de symétrie nécessaire selon Lord RAYLEIGH [4]) pour déduire cette structure de la courbe de visibilité n'est certainement pas remplie.

[1]) VOIGT, *Ann. d. Phys.*, 1, 376, 1900.

[2]) LORENTZ, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, novembre et décembre 1905.

[3]) ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 5, 237—242, 1900.

[4]) RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, novembre 1892.

2. En appliquant la méthode décrite dans le chap. I, j'ai fait des expériences sur la façon dont ces raies se conduisent dans des champs intenses; je me suis servi d'un grand réseau concave de ROWLAND, que je dois à la libéralité de la Société Hollandaise des Sciences. J'espère communiquer bientôt les résultats obtenus dans des champs peu intenses, à l'aide d'une méthode interférentielle.

Mon réseau porte 10.000 traits par pouce et a un rayon de courbure de 6,5 m.; la surface rayée est large de 14 cm. Dans la méthode que j'ai appliquée, c'est une condition nécessaire que l'installation du réseau soit stigmatique. Le réseau concave de ROWLAND peut être employé d'une façon stigmatique, d'après la méthode préconisée par MM. RUNGE et PASCHEN [1]); j'ai déjà appliqué cette méthode dans des recherches antérieures [2]) et elle fut également employée par MM. HALLO [3]) et GEEST [4]).

Les expériences que je vais communiquer ici ont toutes été faites dans le spectre du 1er ordre.

3. Tandis que la raie mercurielle 5791 subit une décomposition asymétrique, la raie voisine 5770 se résout dans un champ magnétique d'une façon parfaitement, ou à très peu près symétrique. J'ai profité de cette circonstance pour appliquer la méthode optique de mesure d'intensité du champ (chap. I), parce qu'il est aisé de photographier simultanément les raies jaunes en question.

La planche XX est la reproduction, agrandie 9 fois, d'une des épreuves négatives. Suivant les mesures de MM. FABRY et PÉROT la différence de longueur d'onde des deux raies du mercure est 5790,66 - 5769,60 = 21,06 u. A., de sorte que 1 mm. de la pl. XX correspond à une distance de 0,551 u. A. On reconnaît à cette planche déjà que la raie 5791 est décomposée d'une façon asymétrique. On s'en rend compte mieux encore par les agrandissements de la planche XX sur la planche XXI (figg. 1 et 2).

Il s'agissait de connaître la grandeur de cette asymétrie pour diverses intensités du champ.

Voici comment cette étude a été faite. J'ai fixé une des épreuves négatives sous un comparateur, de telle façon que la raie médiane d'un

[1]) RUNGE et PASCHEN, *Wied Ann.*, 61, 641, 1897.
[2]) ZEEMAN, ces *Archives*, 2, 5, 237, 1900; 7, 465, 1902.
[3]) HALLO, ces *Archives*, (2), 10, 148, 1905.
[4]) GEEST, ces *Archives*, (2), 10, 291, 1905.

des triplets était exactement comprise entre les deux fils parallèles, très rapprochés, d'un des microscopes de lecture. Les fils parallèles étaient perpendiculaires à la direction dans laquelle le négatif pouvait être déplacé. Il se trouvait que si cette installation était obtenue pour un des triplets, il en était encore ainsi pour l'autre. Un autre système de fils réticulaires, se croisant sous un angle de 50°, servait aux installations dans les mesures et permettait de déterminer la séparation en un point quelconque des raies.

Je déterminais ainsi la décomposition d'une des raies pour une certaine valeur de la force magnétique, et immédiatement après je mesurais la décomposition au point correspondant de l'autre.

La décomposition de la raie 5770 était si près d'être symétrique qu'elle pouvait servir de mesure à la force magnétique.

J'ai fait en tout 34 séries de mesures sur les épreuves négatives que j'avais obtenues. Elles se rapportent à des points différents de 10 négatifs, faits à diverses époques.

J'ai pris avec intention des tubes qui n'étaient pas semblables.

J'ai fait de même les épreuves dans des champs où les intensités maxima étaient différentes, afin de pouvoir contrôler les résultats en les comparant entr'eux.

Enfin on peut diviser les épreuves en deux groupes, différant par la position du réseau. Après avoir fait 24 séries, je résolus de tourner le réseau de 180° dans son propre plan, afin de voir si cette opération avait une influence sur l'asymétrie. Je constatai qu'une telle influence n'existait pas, mais la distribution apparente des intensités dans les triplets était modifiée. Car, tandis que dans les figures des planches XX et XXI, obtenues dans une des positions du réseau, la composante moyenne était plus forte que les composantes extrêmes, c'était le contraire qui se produisait lorsque le réseau était tourné de 180°. La distribution des intensités était alors celle de la fig. 1 de la pl. XIX, où la composante médiane était très faible, tandis que les deux extrêmes étaient fortes.

4. Voici comment les résultats des mesures ont été traités. La grandeur de la décomposition de la raie 5791, tant du côté du rouge que du côté du violet, fut considérée comme fonction de la décomposition de la raie 5770, que l'on peut considérer comme proportionnelle à la force magnétique. La décomposition de la raie 5770 fut portée en abscisses, les deux autres furent portées en ordonnées.

Les groupes de quatre à cinq résultats très voisins furent combinés de telle façon que l'ordonnée moyenne correspondait à l'abscisse moyenne.

Les 2 × 7 valeurs principales ainsi obtenues sont reproduites dans les trois premières colonnes du tableau suivant.

Moyenne décomposition de 5770	Décomposition de 5791		Asymétrie	Champ en Gauss
	vers le rouge	vers le violet		
270	234	259	25	14800
328	283	312	29	18020
362	313	345	32	19860
399	353	388	35	21910
440	394	431	37	24140
453	404	442	38	24880
532	475	523	48	29220

Toutes ces différences de longueurs d'onde sont données en millièmes d'unité Ångström.

La quatrième colonne fait connaître de même la grandeur de l'asymétrie.

5. La dernière colonne donne l'intensité du champ en Gauss. En calculant ce champ, j'ai admis que pour des raies normales il y a proportionnalité entre la grandeur de la décomposition et l'intensité du champ.

A mesure qu'augmentait la précision des mesures, cette proportionnalité a pu être prouvée avec une exactitude de plus en plus grande, et les recherches de MM. Färber [1]), Weiss et Cotton [2]), Paschen [3]) et Mlle. Stettenheimer [4]) ont donné à cette loi un haut degré de certitude.

Les nombres de la 5e colonne ont été calculés à l'aide de la décomposition de + 0,414 et — 0,415 u. A. de la raie 5770, dans le champ employé par MM. Runge et Paschen. M. le Prof. Paschen a eu l'obligeance de me communiquer, que les mesures qu'il a faites sur les raies

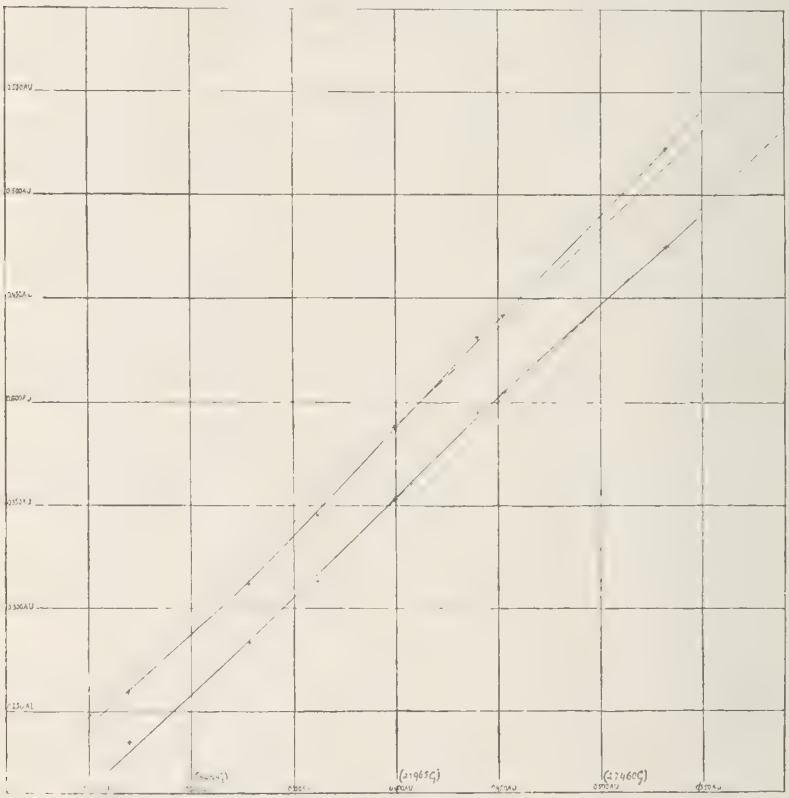
[1]) Färber, Diss. Tübingen, 1902; *Ann. d. Phys.*, 9, 886, 1902.

[2]) Weiss et Cotton, *Journ. de Phys.*, juin 1907.

[3]) Paschen, *Phys. Zeitschr.*, 8, 522, 1907.

[4]) Stettenheimer, Diss. Tübingen, 1907; *Ann. d. Phys.*, 24, 384, 1907.

du mercure, en collaboration avec M. Runge, se rapportent à un champ dont l'intensité est de 22750 Gauss, d'après les mesures de Mlle. Stettenheimer, et de 22780 Gauss d'après de mesures non encore publiées de M. Gmelin. J'ai donc fait la réduction en admettant un écart de 0,4145 u. A. dans un champ de 22765 Gauss.



6. La figure ci-dessus donne une représentation graphique des résultats obtenus. En abscisses j'ai porté la décomposition de la raie 5770 en u. A. et les intensités correspondantes du champ en Gauss; la décomposition correspondante de la raie 5791 est portée en ordonnée. Les observations consignées au tableau précédent sont représentées par des croix.

Les lignes en trait plein sont celles qui s'accordent le mieux avec les observations. Quant aux traits pointillés, voici quelle est leur signification. Si l'on prend la moyenne des 34 valeurs observées de l'asymétrie, on trouve 0,036 u. A. La droite pointillée inférieure coïncide

sur une grande étendue avec le trait plein et ne s'en écarte que fort peu pour le reste. Le trait pointillé supérieur est tracé parallèment au premier, à une distance de 36 millièmes d'unité Angström, mesurée le long de l'ordonnée.

7. Comme résultat de ces expériences, on peut dire que pour les champs employés, dont l'intensité est comprise entre 15000 et 30000 Gauss, il existe une asymétrie qui a une grande analogie avec celle que M. Voigt a déduite de la théorie. Conformément à la théorie, mes expériences donnent que la composante située du côté du rouge est plus rapprochée de la composante centrale que celle qui est placée du côté du violet.

D'ailleurs au point de vue de l'*intensité* il y a aussi une asymétrie dans le sens voulu par la théorie.

Si l'on examine p. ex. l'épreuve négative originale, dont la pl. XX est un agrandissement au nonuple, ou la reproduction pl. XX elle-même, ou encore mieux les impressions sur papier photographique de l'agrandissement (29 fois) reproduit pl. XXI, fig. 1, ou cette figure 1 même, on constate une faible asymétrie. Pour bien la voir il faut tenir la figure à une assez grande distance de l'oeil, ou cacher la composante médiane au moyen d'une bandelette de papier. On ne remarque pas une pareille asymétrie dans le cas de la raie 5770 (voyez les agrandissements figg. 3 et 4, pl. XXI, des portions moyenne et extrême de cette raie).

D'un autre côté il y a un certain désaccord entre la théorie et l'observation; il paraît notamment que la grandeur de l'asymétrie n'est pas constante. Le tableau du § 4 et le tracé graphique montrent clairement que l'asymétrie diminue presque de moitié lorsque l'intensité du champ s'abaisse de 30000 à 15000 Gauss.

Il ne serait pas absolument impossible (voir § 8) qu'un erreur faite sur un des points de la ligne supérieure eût fait venir ce point sur le trait pointillé, mais il est fort peu admissible qu'une combinaison d'erreurs ait amené sur le trait plein des valeurs appartenant au trait pointillé supérieur.

On ne saurait évidemment déduire de la portion actuellement connue de la ligne supérieure si, la force magnétique diminuant, elle tend à se rapprocher asymptotiquement de la première.

8. On peut aussi se demander quelles sont les lignes droites qui représentent le mieux les systèmes de points. Pour trouver une pareille

droite on peut rendre minima la somme des carrés des distances perpendiculaires des points à la droite. On trouve ainsi l'axe principal d'inertie du système de points [1]).

Si l'on effectue ce calcul, on trouve que la droite inférieure la plus voisine des points passe par un point dont les coordonnées sont 398, 351 et a un angle d'inclinaison de $\theta_1 = 43°6'$. Pour la ligne supérieure ces nombres deviennent 398, 386 et $\theta_2 = 45°35'$.

Pour juger du degré de précision avec lequel ces droites, dont la supérieure est donc fort différente de celle tracée dans la figure, rendent les observations, j'ai dressé le tableau suivant. Les troisième et quatrième colonnes, ainsi que les sixième et septième, font connaître les erreurs qui ont été faites en abscisses et ordonnées, admettant que les droites représentent les valeurs exactes. L'indice 1 se rapporte à la droite inférieure, l'indice 2 à la supérieure.

Décomposition moyenne de 5770	Décomposition de 5791 vers le rouge	Δa_1	Δo_1	Décomposition de 5791 vers le violet	Δa_2	Δo_2
270	234	+ 1,6	— 1,8	259	+ 1,4	— 1,3
328	283	— 1,2	+ 1,4	312	— 1,6	+ 1,6
362	313	— 2,1	+ 2,2	345	— 2,0	+ 2,0
399	353	+ 0,1	— 0,1	388	0	0
440	394	+ 1,3	— 1,5	431	+ 1,0	— 0,9
453	404	+ 0,2	— 0,2	442	0	0
532	475	— 1,0	+ 1,2	523	0	0

On voit que les droites rendent parfaitement les observations, si l'on admet la possibilité d'une incertitude moyenne de 0,0013 u. A. dans les mesures relatives à la raie 5770, et de 0,0014 ou 0,0011 u. A. pour

[1]) Voir Karl Pearson, On lines and Planes of closest Fit to Systems of Points in Space, *Phil. Mag.*, 2, 559, 1901. Il y est dit: „The best fitting straight line for a system of points in a space of any order goes through the centroid of the system' (comp. Keesom, *Versl. Kon. Akad. Amst.*, 31 mai 1902).

les composantes côté rouge et côté violet de la raie 5791. La distribution des écarts prouve que cette incertitude est admissible.

9. On peut encore comparer un point de chaque ligne avec les résultats des mesures de MM. Runge et Paschen. Ces auteurs rapportent que la séparation de 5770 est de $+ 414 \pm 1,7$ (vers le rouge) et $- 415 \pm 1,7$ (vers le violet) dans un champ qui sépare la raie 5791 de $+ 366 \pm 6,7$ (rouge) et $- 399 \pm 6,7$ (violet); les nombres après le signe $\pm$ représentent les erreurs moyennes. Or, à l'abscisse 415 correspondent d'après nos courbes les ordonnées 368 et 403; l'accord est donc très bon.

10. En comparant la valeur particulièrement faible de l'asymétrie (0,036 u. A.) avec la largeur des lignes spectrales dans nos figures, on serait peut être tenté de conclure que l'asymétrie n'est qu'une petite fraction de la largeur d'une raie spectrale. Mais une pareille conclusion serait prématurée.

Il est vrai qu'il résulte de nos figures que les composantes extérieures ont une largeur apparente d'environ 0,19 u. A. Mais l'épreuve pour la pl. XX n'a pas été faite avec une fente infiniment étroite, car la fente avait une largeur de 0,08 mm. D'autres épreuves ont été faites avec une largeur de fente de 0,02 mm., mais même dans ces cas la raie spectrale n'est pas beaucoup moins large.

Il semble plus sûr de se servir d'une détermination faite avec un spectroscope à échelons d'un grand pouvoir résolvant, les conditions dans lesquelles se trouvait le tube à mercure étant d'ailleurs les mêmes. J'ai trouvé que la largeur de la raie spectrale était environ $^1/_{11}$ de la distance de deux ordres successifs dans l'échelon. Comme cette distance est de 0,694 u. A, dans le voisinage des raies Hg, la largeur des raies jaunes Hg dans le champ magnétique devient environ $\frac{0,694}{11} = 0,063$ u. A.

On peut encore comparer avec ce résultat une valeur que l'on peut emprunter à des déterminations de M. Michelson. M. Michelson a notamment trouvé [1]), à l'aide de l'interféromètre, que dans un champ de 10000 Gauss la division totale atteint 0,36 u. A. pour les raies jaunes du mercure. D'après la figure à la page 354 de sa communication, on voit que la largeur de la raie spectrale était un quart de la largeur du système décomposé et atteignait donc 0,09 u. A.

[1]) Michelson, *Phil. Mag.*, 45, 348, 1898.

Si l'on prend donc 0,07 u. A. comme une moyenne pour la largeur de la raie, on arrive à cette conclusion, que la grandeur de l'asymétrie trouvée est à peu près la moitié de la largeur de la raie, ou est du moins du même ordre de grandeur que cette largeur.

Explications des planches XX et XXI.

Pl. XX. Un agrandissement $^9/_1$ du négatif original représentant les raies jaunes 5791 et 5770 dans un champ hétérogène. 1 mm. correspond à 0,551 u. A.

Pl. XXI. L'épreuve originale agrandie 29 fois.

Fig. 1. Portioncentraledelaraie 5791 (pl. XX)	Décompositon asymétrique.
Fig. 2. Portion terminale de la raie 5791	
Fig. 3. Portion centrale de la raie 5770	Décomposition symétrique.
Fig. 4. Portion terminale de la raie 5770	

Les lettres *r* et *v* indiquent de quels côtés se trouvent le rouge et le violet.

IV. Observation de la décomposition magnétique des raies spectrales par la méthode de Fabry et Pérot.

1. La méthode d'interférence des plaques parallèles à moitié argentées, développée avec tant d'ingéniosité par MM. Fabry et Pérot [1]), l'emporte sur tous les autres procédés spectroscopiques par la précision avec laquelle on peut satisfaire pratiquement aux conditions théoriques qui en sont la base.

La principale tâche de l'expérimentateur qui l'applique est de rendre parfaitement parallèles les deux plaques argentées entre lesquelles s'opère la réflexion.

Pour contrôler d'une façon indépendante les résultats obtenus par les recherches décrites dans le précédent chapitre, et pour étendre ces recherches à des champs peu intenses, la méthode de Fabry et Pérot me paraissait tout indiquée. Bien que je tienne pour fort peu probable que des défauts dans le réseau de Rowland soient la cause de l'asymétrie dans la décomposition, que je viens de décrire, il est cependant permis d'avoir quelque doute à ce sujet.

C'est la première fois que la méthode de Fabry et Pérot a été appliquée

[1]) Fabry et Pérot *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1899—1904.

à la décomposition des raies spectrales. On a même prétendu que la méthode des franges d'interférence produites par des couches argentées n'est pas applicable à ce genre de recherches. Comme empêchement capital on considère la forte déperdition de lumière dans l'appareil de MM. Fabry et Pérot. La communication suivante prouve toutefois que cet inconvénient n'est pas insurmontable.

2. Des deux façons d'appliquer la méthode des plaques parallèles, la plus simple est celle qui demande les appareils les moins coûteux et qui a été employée pour la mesure des longueurs d'onde par MM. Fabry et Pérot [1]), Lord Rayleigh [2]) et M. Eversheim [3]). On se sert alors de la forme d'appareil que l'on nomme *étalon*. La distance des plaques argentées est constante. Les plaques sont serrées contre des pièces arrondies au moyen de vis qui permettent d'exercer une pression variable. En faisant varier la pression on déforme un tout petit peu l'acier et le verre et l'on obtient le parallélisme parfait des plaques de verre, qui était déja presque atteint par le travail soigné des pièces arrondies.

3. La théorie de la comparaison des longueurs d'onde, à l'aide de cet instrument, est très simple; elle a été donnée par MM. Fabry et Pérot. Nous l'appliquerons à la décomposition des raies spectrales dans le champ magnétique, notamment au cas le plus simple, à la décomposition en un triplet.

Soit λ_0 la longueur d'onde primitive de la raie spectrale, devenue dans la suite la raie médiane du triplet. A cette longueur d'onde correspond un système d'anneaux; soit P_0 le numéro d'ordre du premier anneau du centre. Le numéro d'ordre p_0 pour le milieu est alors égal à ce nombre entier P_0, augmenté d'une fraction ε_0; de sorte que $p_0 = P_0 + \varepsilon_0$. On aura ordinairement $0 < \varepsilon_0 < 1$.

Le diamètre d'un anneau augmente en même temps que ε. Si e est l'épaisseur de la couche d'air, le numéro d'ordre du point milieu est $p_0 = \frac{2e}{\lambda_0}$. Dans une direction qui forme un angle i avec la normale à la plaque le numéro d'ordre devient $p_0 \cos i$.

Si x_0 représente en mesure angulaire le diamètre de l'anneau P_0, on

[1]) Fabry et Pérot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 25, janvier 1902; *C. R.*, 27 mars 1904. Fabry et Buisson, *C. R.*, 16 juillet 1906.

[2]) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 11, 685, 1906.

[3]) Eversheim, *Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr.*, 5, 152, 1907.

a $p_0 \cos \frac{1}{2} x = P_0$, si l'on observe dans le plan focal d'une lentille. Après développement du cosinus on trouve:

$$p_0 = P_0 \left(1 + \frac{x_0^2}{8}\right)$$

ou

$$\varepsilon_0 = P_0 \frac{x_0^2}{8}. \tag{1}$$

Si λ_r est la longueur d'onde de la composante externe du triplet située du côté du rouge, on aura

$$\varepsilon_r = P_r \frac{x_r^2}{8},$$

où P_r, ε_r et x_r représentent des grandeurs correspondantes aux P_0, ε_0 et x_0 de tantôt. Or, comme il faut que $\lambda_0 (P_0 + \varepsilon_0) = \lambda_r (P_r + \varepsilon_r)$, on aura

$$\lambda_r = \lambda_0 \frac{P_0}{P_r} \left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_r^2}{8}\right). \tag{2}$$

Si λ_v, P_v et x_v sont les éléments correspondants relatifs à la composante du triplet située du côté du violet,

$$\lambda_v = \lambda_0 \frac{P_0}{P_v} \left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_v^2}{8}\right). \tag{3}$$

Pour le rayonnement dans un champ magnétique, il se présente cette circonstance simplificatrice qu'en beaucoup de cas on peut faire en sorte que

$$P_0 = P_v = P_r. \tag{4}$$

Si l'on regarde le système d'anneaux correspondant à λ_0, on voit que, à mesure que la force magnétique augmente, des anneaux se détachent du système λ_0 en se mouvant, les uns vers l'extérieur, les autres vers l'intérieur. Ce sont les anneaux correspondant à λ_r qui se retrécissent; ceux qui correspondent à λ_v s'élargissent.

Le rapport de cette dilatation, et de ce rétrécissement, à la distance des anneaux λ_0 est déterminé par la valeur de p de l'étalon et par l'intensité du champ.

Ce sont de même ce p et le maximum de la force magnétique qui déterminent s'il y a de nouveaux anneaux qui apparaissent ou disparaissent au centre. Si l'on ne mesure pas le plus petit anneau, mais que l'on puisse se servir des anneaux λ_r et λ_v *qui sont issus d'un même anneau* λ_0, ε peut devenir > 1. L'équation (4) s'appliquera alors, et l'on pourra déduire λ_r et λ_v des diamètres des anneaux et de la valeur de λ_0, considérée comme donnée, mais indépendamment de la valeur exacte de l'épaisseur de la couche d'air.

Mais il est évident que la grandeur de la décomposition entre les anneaux λ_0, pour une valeur donnée de la force magnétique, sera déterminée par l'épaisseur de la couche d'air, et ce qu'on pourrait appeler „la sensibilité" du système d'anneaux pour des forces magnétiques augmentera avec l'épaisseur de la couche d'air. La largeur effective des raies spectrales soumises à l'examen fait que l'on atteint (trop tôt) une limite de cette sensibilité.

Dans certains cas il sera recommandable de choisir pour les mesures non le premier anneau mais un des suivants; mais cela ne peut donner lieu à aucune difficulté. Dans les formules P est toujours le numéro d'ordre de l'anneau mesuré.

Mais dans le cas où P_0 diffère de P_r ou P_v, la valeur de P_0 doit être connue si l'on veut faire le calcul au moyen des formules (2) et (3).

4. Outre la simplification dont je viens de parler, et qui résulte de l'équation (4), il s'en présente encore une autre dans ces recherches dans le champ magnétique. La grandeur $e = p\frac{\lambda}{2}$, l'épaisseur optique de la couche d'air comprise entre les deux plaques, est notamment une constante absolue.

En général cette épaisseur n'est pas indépendante de λ. Par suite du changement de phase au moment de la réflexion sur l'argent, qui varie légèrement d'une longueur d'onde à une autre, il faut que dans la comparaison de système d'anneaux diversement colorés l'épaisseur optique soit déterminée pour chaque couleur à part, ou bien qu'une correction soit apportée pour réduire toutes les valeurs à une même couleur.

Il va de soi que dans l'application que nous allons faire de la méthode il n'est question que de systèmes d'anneaux dont les longueurs d'onde diffèrent excessivement peu, de sorte que la correction en question est négligeable.

5. Les figures de la planche XXII donnent une idée de la façon dont

se présente la décomposition magnétique des raies spectrales, si l'on applique la méthode de Fabry et Pérot. Ces figures sont des agrandissements au sextuple à peu près d'épreuves négatives, obtenues au moyen d'un étalon pour lequel la distance optique était d'environ 5 mm.; la source lumineuse était un tube vide à mercure, placé dans le champ magnétique. A 16° le numéro d'ordre de Hg 5791 est environ 17266 au centre.

Le système d'anneaux fut formé dans le plan focal d'une petite lentille achromatique de 18 mm. de diamètre et 12 cm. de distance focale. Ce plan focal coïncide exactement avec le plan dans lequel se trouve la fente d'un petit spectroscope. Pour une fente large chaque raie spectrale prend la forme d'un rectangle sur lequel se dessinent les anneaux. La partie du spectre représentée dans les figures est celle des deux raies jaunes et de la raie verte du mercure. Dans la fig. 1 on voit que les deux rectangles correspondant aux deux raies jaunes se superposent en partie. La raie verte est fortement surexposée. Je l'ai reproduite pour donner une idée de la dispersion employée. Le champ magnétique dans lequel les épreuves des figures 1 et 2 ont été faites était d'environ 5000 Gauss.

Le phénomène présenté au spectroscope par le système des anneaux qui se déplacent lorsque la force magnétique augmente lentement est très beau.

On voit donc d'abord les anneaux λ_r et λ_v se rapprocher l'un de l'autre, se recouvrir mutuellement, puis aller en s'écartant, coïncider avec l'anneau suivant λ_0 pour un champ d'environ 15000 Gauss, le dépasser, et ainsi de suite.

Pour des mesures relatives aux raies jaunes on doit se servir d'épreuves faites avec une fente étroite, comme la fig. 2. Dans cette deuxième épreuve la température était un peu différente de ce qu'elle était pour la fig. 1.

6. Pour effectuer les mesures, que je décrirai dans un autre chapitre, on peut se servir de la méthode des diamètres, qui fut brièvement exposée ci-dessus (§ 3); mais on peut également recourir à la *méthode des coïncidences* [1]), qui consiste à determiner les valeurs de la force magnétique pour lesquelles λ_r coïncide avec λ_v ou λ_r et λ_v avec λ_0.

Voici comment MM. Fabry et Pérot [1]) résument les difficultés que l'on rencontre en appliquant la méthode des coïncidences à la comparaison de longueurs d'onde:

---

[1]) Fabry et Pérot, *Ann. d. Chim. et de Phys.*, 25, 12, 1902.

„Même avec ce perfectionnement, la méthode présentait des inconvénients assez graves:

1°. La nécessité d'éclairer simultanément l'appareil par les deux sources entraîne des pertes de lumière assez importantes;

2°. Les coïncidences ne sont bien observables que lorsque les deux systèmes d'anneaux ont des éclats comparables, et cette condition n'est pas toujours facile à réaliser;

3°. La recherche de la coïncidence entraîne toujours des tâtonnements et l'on n'est jamais sûr (lorsque la période est courte) d'en rencontrer une qui soit exacte."

Dans l'application de la méthode au rayonnement dans le champ magnétique, les inconvénients 1° et 2° n'existent pas, et en faisant varier l'intensité de courant dans l'électro-aimant on peut produire la coïncidence avec une précision aussi grande que l'on veut, de sorte que l'inconvénient 3° tombe aussi.

7. Enfin, je voudrais encore communiquer quelques détails relatifs aux instruments exployés.

L'étalon de 5 mm. a été monté par M. Jobin. De même les plaques argentées dont les faces internes sont exactement planes. Les faces externes ne devaient pas être travaillées avec le même soin; elles font un angle de 1′ avec les faces internes. L'image d'un tube à vide, agrandie 4 fois, fut projetée sur l'étalon à l'aide d'une lentille achromatique dont la distance focale était de 12 cm. Tous les appareils optiques étaient montés sur une pièce en I et étaient par là rendus solidaires.

Les figures prouvent que pour l'étude du rayonnement des raies jaunes du mercure dans le champ magnétique il n'y aurait aucun avantage à employer un étalon dont l'épaisseur optique de la couche d'air serait plus grande. Au contraire, la largeur effective des raies jaunes dans le champ magnétique est si grande, que les limites d'application de la méthode sont presque atteintes dans ce cas.

V. Examen de la dissymétrie de la décomposition magnétique des raies spectrales par la méthode de Fabry et Pérot.

1. Dans le chapitre III je me suis servi d'une méthode, que j'ai appelée la méthode du champ hétérogène, pour examiner l'asymétrie qui peut se présenter dans les triplets, d'après les prévisions théoriques de M. Voigt [1]). Un simple coup d'œil jeté sur la planche XXI suffit déjà pour se convaincre que la conclusion de M. Voigt, savoir que la composante du triplet située du côté du rouge doit être un peu plus rapprochée de la composante médiane que celle qui est située du côté du violet, paraît confirmée par l'observation.

Afin de lever le doute qui pourrait encore exister relativement à l'exactitude de ce résultat expérimental, il me parut désirable de continuer les recherches par une voie indépendante de la méthode de Rowland.

On a vu au chapitre IV que les plaques parallèles à moitié argentées de MM. Fabry et Pérot permettent d'observer la décomposition des raies spectrales dans un champ magnétique.

En faisant usage du dispositif dans lequel la distance des plaques reste constante, l'étalon, on peut encore comparer de deux façons la longeur d'onde de la raie primitive avec celles des composantes formées par le champ magnétique.

On peut d'abord mesurer les diamètres des anneaux d'interférence produits dans un champ d'intensité déterminée. La combinaison des mesures relatives à des anneaux issus d'un même anneau avec celles relatives à la raie primitive, donne lieu à des calculs très simples, ainsi que je l'ai fait remarquer au précédent chapitre: la connaissance du numéro d'ordre des anneaux est même inutile, comme nous l'avons vu.

2. Mais on peut aussi recourir à la méthode des coïncidences et régler la force magnétique de telle sorte qu'un anneau qui s'élargit par augmentation de l'intensite magnétique coïncide avec un anneau qui se rétrécit.

Dans cette coïncidence les anneaux qui correspondent à la composante du côté du rouge se superposent à ceux qui proviennent d'une

[1]) Voir encore une communication récente de M. Voigt, *Phys. Zeitschr.*, 9, 122, 1908.

composante du côté du violet. L'intensité des anneaux coïncidents n'est alors que faiblement inférieure à celle des anneaux primitifs, ce qui paraît avantageux pour la précision des mesures.

Si λ_0 est la longueur d'onde de la composante moyenne du triplet, λ_r celle de la composante côté rouge, λ_v celle de la composante côté violet, on peut, sans connaître les valeurs des numéros d'ordre des anneaux, effectuer le calcul en opérant comme suit.

En général, si P_0, P_r, P_v représentent les numéros d'ordre des anneaux, x_0, x_r et x_v les diamètres (en mesure angulaire), on a

$$\lambda_r = \lambda_0 \frac{P_0}{P_r}\left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_r^2}{8}\right)$$

$$\lambda_v = \lambda_0 \frac{P_0}{P_v}\left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_v^2}{8}\right).$$

Si la force magnétique augmente, un anneau qui se rétrécit correspond à λ_r, un anneau qui s'élargit à λ_v. Ainsi que je l'ai dit plus haut on peut, dans la décomposition produite par le champ magnétique, prendre $P_0 = P_r$ ou $P_0 = P_v$, pourvu que les anneaux λ_r et λ_v soient issus d'un même anneau λ_0.

Dans la méthode par coïncidence on opère donc le plus simplement en considérant l'anneau produit par coïncidence, tantôt comme un anneau λ_v provenant d'un anneau λ_0 plus petit, tantôt comme un anneau λ_r provenant d'un anneau λ_0 plus grand.

En mesurant trois anneaux, notamment celui produit par la coïncidence des anneaux pour λ_r et λ_v (diamètre $x_c = x_r = x_v$), puis l'anneau plus grand dont le diamètre est x_0, et enfin l'anneau plus petit dont le diamètre est x_0', on obtient le résultat par les simples formules

$$\lambda_r = \lambda_0\left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_c^2}{8}\right)$$

et

$$\lambda_r = \lambda_0\left(1 + \frac{x_0'^2}{8} - \frac{x_c^2}{8}\right).$$

3. Je me suis servi de cette méthode des coïncidences pour observer la décomposition des raies jaunes du mercure 5791 et 5770, à l'aide d'un étalon pour lequel la distance des plaques argentées était de 5 mm.

Le système d'anneaux se formait dans le plan focal d'une petite lentille

achromatique de 18 mm. de diamètre et 12 cm. de distance focale. Ce plan focal coïncidait exactement avec le plan de la fente d'un spectroscope à prisme. La fente était rendue suffisamment étroite pour que les deux raies jaunes du mercure pussent être observées séparément. La planche XXIII reproduit des épreuves negatives obtenues, d'abord dans un champ nul, puis au moment de la première coïncidence (superposition des anneaux pour λ_r et λ_p), en troisième lieu à la deuxième coïncidence, où les anneaux λ_r et λ_p se confondent avec λ_0. L'épreuve suppose que la coïncidence a lieu pour 5770, mais elle se distingue à peine de celle que l'on aurait obtenue si la coïncidence avait été obtenue pour 5791.

En faisant des mesures sur six négatifs donnant la première coïncidence, j'ai trouvé qu'une séparation de 0,166 u. A. pour la raie 5770 correspondait pour la raie 5791, à une séparation de 0,160 u. A. vers le rouge et 0,177 u. A. vers le violet.

Or, d'après les données mentionnées au § 4 du chapitre III, une séparation de 0,166 u. A. répond à une intensité du champ de 9130 Gauss.

Si l'on considère l'asymétrie comme la grandeur à mesurer, il résulte des nombres donnés que cette asymétrie atteint 0,017 u. A. Une discussion des erreurs systématiques à craindre apprit que les valeurs 0,015 et 0,019 u. A. sont parfaitement possibles, mais que les valeurs 0,011 et 0,023 sont déjà fort peu probables.

Quelques mesures effectuées par la méthode des diamètres indiquèrent que la précision obtenue par cette méthode serait un peu plus grande que celle que nous venons d'atteindre. Mais cette dernière précision s'accorde parfaitement avec celle que MM. Fabry et Pérot [1]) considèrent comme possible dans un cas comme le nôtre.

Nos expériences, faites par la méthode des plaques argentées, prouvent certainement deux choses, d'abord que les résultats relatifs à la division asymétrique, obtenus antérieurement par la méthode de Rowland, sont réels; en second lieu que cette asymétrie subsiste dans des champs peu intenses, et qu'elle a la valeur que l'on s'attendrait à trouver, si l'on pouvait admettre une proportionnalité approchée entre l'intensité du champ et la valeur de l'asymétrie.

[1]) Fabry et Pérot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, janv. 1902.

VI. Détermination de la charge totale des électrons.

1. Si nous admettons comme démontrées l'existence et la nature de la décomposition asymétrique, conformément à la théorie de Voigt, il est sans doute intéressant d'exprimer le résultat obtenu dans le langage de la théorie des électrons.

M. Lorentz a déduit [1]) les équations de M. Voigt de la théorie des électrons, ou plutôt il en a déduit un système d'équations qui reviennent au même. Si l'on appelle H l'intensité du champ magnétique, λ la longueur d'onde, $\delta\lambda_1$ et $\delta\lambda_2$ les différences entre la longueur d'onde de la composante moyenne et celles des composantes situées respectivement du côté du violet et du côté du rouge, enfin V la vitesse de la lumière dans l'éther et $\frac{e}{m}$ le rapport bien connu entre la charge et la masse, on a, d'après M. Lorentz,

$$\frac{e}{m} = \frac{4\pi V}{H\lambda^2}\sqrt{\delta\lambda_1 . \delta\lambda_2}. \tag{1}$$

Pour $\delta\lambda_1 = \delta\lambda_2$ cette formule se transforme en la relation bien connue, d'où l'on a déduit pour la première fois le rapport $\frac{e}{m}$. On trouve ainsi ce rapport en unités électromagnétiques.

Si N est le nombre de molécules par unité de volume, on a en outre, suivant M. Lorentz,

$$Ne = \frac{H}{2\lambda V}\,\frac{\delta\lambda_1 - \delta\lambda_2}{\sqrt{\delta\lambda_1 . \delta\lambda_2}}, \tag{2}$$

une formule qui a déja été communiquée par MM. Gehrcke et von Baeyer [2]).

Si l'on veut effectuer le calcul au moyen de mes observations sur l'asymétrie (§ 4 du chap III et § 3 du chap V), on se heurte à une difficulté. Comme j'ai trouvé que l'asymétrie varie avec l'intensité du champ, il resulte de (2) qu'il doit en être de même de Ne, puisque H et $\sqrt{\delta\lambda_1 . \delta\lambda_2}$ varient presque proportionnellement.

[1]) Lorentz, Rapports présentés au congrès international de physique, 1900.

[2]) Gehrcke u. v. Baeyer, *Verhandl. deutsch. physik. Gesellsch.*, 7, 401, 1906.

Or une augmentation de Ne, c. à d. du nombre des particules lumineuses par unité de volume, doit se révéler par l'intensité lumineuse dans le tube à vide. C'est effectivement ce qui a lieu, comme on le reconnaît à la planche XXI. Nous devons donc conclure que la vapeur mercurielle lumineuse ne se trouvait pas dans les mêmes conditions dans toutes les parties du tube de Geissler, placé dans le champ hétérogène.

Aussi peut-on fort bien admettre avec M. Voigt [1]) que le changement dans la grandeur de l'asymétrie doit être attribué aux circonstances différentes dans lesquelles se trouve la vapeur lumineuse.

2. Voici maintenant quels sont les résultats auxquels conduit le calcul, effectué suivant (1) et (2) à l'aide des mes observations relatives à la raie 5791.

Raie du mercure 5791.

$\frac{e}{m}$	Ne	Décomposition moyenne 5770	H
$1{,}92 \times 10^7$	$8{,}10 \times 10^{-4}$	0,532 u. A.	29220
1,92	6,24	0,440 „	24140
1,90	5,97	0,399 „	21910
1,87	5,03	0,328 „	18020
1,87	4,33	0,270 „	14800
(2,07	4,58	0,166 „	9130)

La dernière ligne de ce tableau se rapporte aux observations mentionnées au chap. V, § 3.

En divisant les nombres de la deuxième colonne par ceux de la première, on trouve que 4.10^{-11} à 2.10^{-11} gr. par cm^3. participent au mouvement. En prenant, avec M. J. J. Thomson, pour e la valeur $1{,}1.10^{-20}$, on peut calculer le nombre N. On trouve ainsi que le nombre d'électrons par unité de volume qui produisent le rayonnement de la raie du mercure 5791 dans un tube de Geissler est de 8.10^{16} à 4.10^{16}, suivant la force magnétique.

Si l'on tient compte de ce que la température du tube à vide peut être évaluée à 100° ou 120° dans ces expériences, ce qui correspond d'après M. Hertz à des tensions de vapeur de mercure de 0,29 à 0,78

[1]) Voigt, *Physik. Zeitschr.*, 9, 120, 1908.

mm., on arrive à cette conclusion, que le nombre des électrons qui participent à l'émission de la raie 5791 est du même ordre de grandeur que le nombre des atomes.

Un pareil résultat est parfaitement acceptable et on pourrait même trouver tout naturel que tous les atomes à la fois participent à l'émission. Il est néanmoins intéressant de comparer avec ce résultat ceux obtenus par M. Hallo [1]) dans ses recherches sur la rotation magnétique du plan de polarisation dans la vapeur de sodium, et par M. Geest [2]) sur la double réfraction magnétique dans la même substance, ainsi qu'avec les résultats de M. Jean Becquerel, dans ses recherches remarquables sur la façon dont la tysonite et d'autres cristaux se conduisent à basse température, dans un champ magnétique.

Tous ces physiciens arrivent à ce résultat que, pour les substances qu'ils ont examinées, un petit nombre seulement des atomes participent, à un instant donné, à l'émission ou à l'absorption.

Rien ne s'oppose évidemment à admettre que dans un tube de Geissler les circonstances sont tout autres, et que dans un tube à vide le nombre des atomes qui vibrent à un moment donné est très grand.

VII. Asymétrie dans les raies du tungstène et du molybdène.

Ce ne sont pas seulement les raies du mercure et du fer, que j'ai examinées moi-même, qui offrent des triplets asymétriques dans le champ magnétique, mais d'autres substances encore font de même. Je dois à la bienveillance de M. Voigt quelques exemples d'asymétrie particulièrement forte, trouvés par M. Jack, au laboratoire de Göttingue, dans les spectres du tungstène et du molybdène. Dans le tableau ci après les longueurs d'onde sont données en unités Ångström, les écartements en mm, tels qu'ils ont été mesurés sur les plaques. Mais cela suffit pour la connaissance de l'asymétrie relative.

Quelques raies offrent une asymétrie dans laquelle c'est la composante du côté du rouge qui est la plus écartée. Mais, d'après les remar-

[1]) Hallo, ces *Archives*, (2), 10, 148, 1905.

[2]) Geest, ces *Archives*, (2), 10, 291, 1905.

[3]) Voir en particulier Jean Becquerel, Influence des variations de température sur la dispersion, *Le Radium*, 1907.

Substance	Longueur d'onde (λ)	Ecartement en mm. [− vers violet, + „ rouge]	Intensité	Substance	Longueur d'onde (λ)	Ecartement en mm. [− vers violet, + „ rouge]	Intensité
Tungstène		— ,1474	4	Tungstène		— ,1559	3
	2488,89	0	3		2856,20	0	1
		+ ,1155	4			+ ,1375	3
		— ,1458	3			— ,2892	6
	2522,14	0	2		3049,80	0	2
		+ ,1172	3			+ ,2519	6
		— ,1524	3			— ,1590	8
	2555,23	0	2		3311,53	0	10
		+ ,1140	3			+ ,1814	8
		— ,1281	3			— ,1239	3
	2580,63	0	2		3361,25	0	4
		+ ,1012	3			+ ,1394	3
		— ,1487	3			— ,0780	6
	2606,50	0	2		*3373,88	0	6
		+ ,1553	3			+ ,0923	4
		— ,1353	3			— ,0844	6
	2633,24	0	1		*3413,09	0	6
		+ ,1010	3			+ ,1080	6
		— ,1695	5			— ,0687	6
	2697,81	0	3		*3429,79	0	6
		+ ,1498	5			+ ,0837	3
		— ,1769	4			— ,0770	3
	2774,12	0	2		3448,96	0	3
		+ ,1332	4			+ ,0879	1
		— ,1530	4			— ,2324	3
	2774,60	0	2		4022,27	0	8
		+ ,1364	4			+ ,2032	3
		— ,1720 } 889	2			— ,5339	1
		— ,0831 }	2			— ,1235	2
	2792,85	0	2		4298,55	0	2
		+ ,0828 } 759	2			+ ,1242	2
		+ ,1586 }	2			+ ,4561	1
						— ,2224	10
				Molybdène	2672,93	0	5
						+ ,1674	10

Une ombre du côté violet de la composante vers le violet, mais pas d'autres raies pouvant donner la composante

ques de M. JACK, on n'est pas tout à fait certain si dans ces cas on n'a pas affaire à des raies plus compliquées.

Je ferai remarquer du reste que, d'après ce qui a été dit au chap. II, les intensités données n'ont qu'une signification relative.

VIII. Observation dans la direction des lignes de force magnétiques.

D'après la théorie élementaire, dans la direction de la force magnétique les deux composantes du doublet doivent être placées symétriquement par rapport à la raie primitive. Au moment où je me proposais d'examiner ce point, un examen qu'on tiendrait peut-être pour presque inutile, je fis une observation qui ne s'accordait pas avec une situation symétrique des composantes du doublet.

En observant le doublet, dont les raies étaient claires et nettes, je vis notamment, pour la raie 5791 aussi bien que pour 5770, une raie fine et excessivement faible entre les deux composantes. Pour 5770 cette petite raie paraissait se trouver exactement entre les composantes du doublet, par contre, pour 5791 elle paraissait déplacée du côté du rouge.

Ces faibles raies proviennent évidemment de lumière qui est émise à peu près perpendiculairement à la direction de la force magnétique, et est réfléchie sur la paroi intérieure du capillaire du tube de Geissler. En examinant le néon, M. LOHMANN [1]) observa un trouble analogue, mais parfaitement symétrique. Je reconnus que la faible raie était linéairement polarisée.

L'image toute entière présentait, sauf les rapports d'intensité et le caractère de la polarisation, une analogie frappante avec ce que l'on observe dans une direction perpendiculaire à la force magnétique. Il ne me fut pas possible de photographier la faible raie lumineuse en même temps que les deux raies du doublet.

Je résolus maintenant d'introduire dans le champ, en même temps que le doublet, la raie primitive, non soumise à l'influence magnétique.

---

[1]) LOHMAN, Beiträge zur Kenntniss des ZEEMAN-Phänomens, Dissertation, Halle a. d. S., 1907, p. 62. *Zeitschr. f. Wissensch. Phot.*, Bd. 6, Heft 1 u. 2, 1908

On sait que dans des mesures spectroscopiques il y a une quantité de sources d'erreur lorsqu'on emploie un spectre de comparaison, surtout si l'on désire atteindre une grande précision. Aussi M. KAYSER [1]) considère-t-il comme la méthode la plus digne de confiance celle qui consiste à produire dans la source même les raies dont on a besoin pour la comparaison. Dans notre cas cela est évidemment impossible.

Le déplacement latéral que la raie lumineuse subit dans le tube à vide sous l'influence de la force magnétique fait que, même si la position du tube ne change pas, une épreuve faite en dehors du champ magnétique ne peut pas être comparée sans plus avec une autre faite dans le champ.

C'est pourquoi j'ai cru que le mieux était d'analyser, en même temps que la lumière émise par le tube placé entre les pôles, celle d'un petit tube placé sur le côté, réfléchie par un miroir argenté à moitié. Mais, vu la grande précision que je désirais obtenir, la comparaison ne réussit qu'imparfaitement. Il semblait parfois possible d'obtenir en même temps pour 5770 et 5791 une position symétrique de la raie lumineuse fournie par la source lumineuse primitive. Mais je ne puis donner à ce résultat qu'une importance médiocre. On devrait donc conclure à un déplacement de la ligne médiane du triplet du côté du rouge. Ces expériences soulevèrent toutefois cette question:

La raie médiane d'un triplet a-t-elle la même longueur d'onde que la raie primitive?

On peut être certain d'avance que le changement de longueur d'onde, s'il existe, sera excessivement faible, puisqu'aucun des physiciens qui se sont occupés de l'examen du rayonnement dans un champ magnétique n'a constaté, à ma connaissance, des phénomènes qui tendraient à résoudre la question dans l'affirmative.

Pourtant, quelques observations faites à l'aide d'un spectroscope à échelons m'ont fait voir que diverses raies spectrales, et parmi elles les raies du mercure si souvent examinées, subissent, sous l'influence d'un champ magnétique intense, des déplacements de l'ordre de 6 à 10 millièmes d'unité Ångström, quelquefois du côté du rouge. Il me semble que la question est suffisamment importante pour être examinée séparément.

---

[1]) KAYSER, Handbuch der Spectroscopie, I, p. 732.

ÉQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES BINAIRES,

PAR

PH. KOHNSTAMM.

I. Sur la forme de la courbe des trois phases solide-liquide-gaz pour un système binaire.

En m'occupant de la forme de la courbe des trois phases solide-liquide-gaz et des questions connexes des équilibres métastables et instables solide-fluide, je suis arrivé au sujet de quelques points à des conclusions différentes de ce que l'on trouve chez les auteurs qui traitent ces questions. Je crois bien faire en exposant brièvement les points sur lesquels porte le désaccord.

Le premier point est la forme de la courbe des trois phases solide-liquide-gaz, dans le cas ou une des composantes, notamment la moins volatile, est solide. A ce propos on dit que la courbe doit toujours présenter un maximum de pression [1]), et qu'en même temps elle doit offrir un maximum de température [2]), si la substance solide fond, comme d'ordinaire, en augmentant de volume. Cette dernière remarque est la généralisation d'une présomption, exprimée par M. van der Waals [3]), à propos de la courbe éther-anthraquinone. Or, ces considérations ne sont valables que moyennant certaines hypothèses relatives à la grandeur de la différence du degré de volatilité des deux composantes. C'est ce qui résulte directement de l'équation différentielle de la courbe des trois phases, donnée par M. van der Waals [4]),

[1]) Bakhuis Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte, II, p. 331.

[2]) Smits. *Versl. Kon. Akad. Amst.*, 14, 187, 1905; *Zeitschr. phys. Ch.*, 52, 498, 1906.

[3]) Ces *Archives*, (2), 9, 173, 1904.

[4]) Ces *Archives*, (2), 1, 87, 1897.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_v - \eta_s - \frac{x_v}{x_l}(\eta_l - \eta_s)}{v_v - v_s - \frac{x_v}{x_l}(v_l - v_s)}, \tag{1}$$

où η, x et v représentent respectivement l'entropie, la composition et le volume des phases coexistantes, les indices v, l, s indiquant respectivement qu'il s'agit des phases vapeur, liquide ou solide. x_s ne figure pas dans cette équation, puisque nous admettons que la phase solide est la 1ère composante elle-même, de sorte que $x_s = 0$. On voit qu'il y a un maximum de pression si le numérateur peut s'annuller, et un maximum de température si le dénominateur peut devenir égal à zéro. Or, $\eta_v - \eta_s > \eta_l - \eta_s$ et $v_v - v_s > v_l - v_s$; les deux circonstances ne se présentent donc que si $x_v > x_l$, c. à d. si la composante qui ne forme pas la phase solide (nous avons posé en effet $x_s = 0$) est plus fortement représentée dans la vapeur que dans le liquide. En d'autres termes, ainsi que nous venons de le dire, les points cherchés n'existent que sur la courbe de trois phases où la phase solide est la moins volatile [1]). Mais pour savoir si les deux points existent réellement, nous devons connaître la valeur de $lim \left(\frac{x_v}{x_l}\right)_{x=0}$. Si cette valeur est égale à l'infini nous obtenons, pour $x = 0$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_l - \eta_s}{v_l - v_s},$$

ce qui est l'inclinaison de la courbe de fusion. Dans ce cas nous avons à la fois un maximum de pression et un maximum de température, du moins si comme d'ordinaire la substance augmente de volume par fusion. C'est ce que M. van der Waals prétendait dans sa remarque, mentionnée tantôt, relative à l'éther et l'anthraquinone; mais, si $lim \left(\frac{x_v}{x_l}\right)_{x=0}$ n'est pas égal à l'infini, la conclusion tombe, et alors c'est la valeur que

$$v_v - v_s - \frac{x_v}{x_l}(v_l - v_s)$$

[1]) Nous admettons ici évidemment qu'il n'y a pas de maximum de tension de vapeur; car s'il y en avait un les points en question pourraient exister sur les *deux* courbes de trois phases.

prend pour $x = 0$ qui détermine s'il y a oui ou non un maximum de température; si la différence de volatilité, mesurée par le rapport $\frac{x_v}{x_l}$, n'était pas assez grande pour que cette expression devînt négative à la limite, il n'y aurait pas de maximum, même si $v_l > v_s$.

Mais pour le moment il n'y a pas moyen de répondre avec certitude à la question de savoir si beaucoup de systèmes présentent un pareil maximum. Il nous faudrait pour cela beaucoup de données dont nous ne disposons pas encore pour le moment; mais il est probable que ce n'est que dans des cas extrêmes que la volatilité des composantes différera suffisamment pour qu'on puisse s'attendre à observer un maximum de température. Pour que ce maximum existe encore tout juste au triple-point de la composante solide, il faut évidemment

$$\frac{x_v}{x_l}\,\frac{v_l - v_s}{v_v - v_s} = 1.$$

Or, la première donnée qu'il nous faudrait, ce serait le rapport de v_l à v_s, c. à d. le changement de volume par fusion. Mais il semble qu'à ce sujet les données soient encore peu précises; j'en ai trouvé quelques-unes dans le Handbuch de WINKELMANN [1]) et chez BAKHUIS ROOZEBOOM [2]); les tables de LANDOLT et BÖRNSTEIN n'en mentionnent pas. Les nombres que j'ai trouvés confirment, ce que l'on pouvait d'ailleurs prévoir a priori, que les dilatations relatives ne sont pas bien fortes; dans les cas les plus favorables elles dépassent à peine 10 %, et pour la plupart des substances elles sont bien plus faibles. Prenons donc 10 % comme base; nous admettons ainsi, dans la plupart des cas, une valeur trop forte, donc désavantageuse pour notre démonstration. Avec cette valeur la condition devient (en négligeant v_l vis à vis de v_v)

$$\frac{x_d}{x_l}\,\frac{v_l}{v_v} = 10.$$

Nous devons maintenant tâcher d'évaluer grossièrement le rapport entre le volume liquide et le volume gazeux au triple-point. Si la tension de vapeur au triple-point était de l'ordre d'une atmosphère, ce rapport serait à peu près de l'ordre 1000. Mais la tension de vapeur

---

[1]) II, 2 p. 612. 2e édition p. 775.

[2]) l. c., I, p. 89.

est presque toujours notablement plus faible, car pour presque tous les corps le point de fusion est bien plus bas que le point d'ébullition. Si nous admettons que le triple-point correspond à une température d'environ $^1/_2\, T_k$, la formule bien connue

$$-\log \frac{p_c}{p_k} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right).$$

nous permet de calculer l'ordre de grandeur de la tension de vapeur.

Prenant $f = 7$ nous en tirons, pour $T = {}^1/_2\, T_k$, $\log \frac{p_c}{p_k} = -7$ ou $p_c = \frac{p_k}{1000}$. Posant $p_k = 100$ atm. [1]), nous trouvons que p_c est de l'ordre de 0,1 atm. Nous pouvons donc dire en toute sécurité qu'en général $\frac{v_l}{v_v}$ est plus petit que 0,0001. L'existence d'un maximum de température exige donc au moins que

$$\frac{x_v}{x_l} = 10^5 \text{ ou } \log \frac{x_v}{x_l} = 11{,}5.$$

Mais, d'après une formule que M. VAN DER WAALS a déduite à diverses reprises [2]), on a, pour de basses températures (une condition qui est certainement remplie ici):

$$\log \frac{x_l}{1-x} \frac{1-x_v}{x_v} = \left(\frac{f}{m} - 1\right) \frac{dT_k}{T_k\, dx} + \frac{1}{b} \frac{db}{dx},$$

ou bien, à la limite, où $\frac{1-x_v}{1-x_l} = 1$,

$$\log \frac{x}{x_v} = \left(\frac{f}{m} - 1\right) \frac{dT_k}{T_k\, dx} + \frac{1}{b} \frac{db}{dx}. \tag{2}$$

Il est clair que tout dépend du premier terme, car dans le cas limite où le b de l'autre composante serait nul le second terme n'atteint encore

[1]) Les tables de LANDOLT et BÖRNSTEIN ne donnent que deux substances, l'ammoniac et l'eau, pour lesquelles la valeur de p_k est plus élevée; la grande majorité des substances ont une pression critique plus basse, surtout les substances volatiles, que nous avons en vue ici.

[2]) Voir e. a. ces *Archives*, (2), 10, 117, 1905.

que la valeur — 1. Le second terme peut même devenir positif et abaisser la valeur du 2^d membre.

La plus grande difficulté dans notre calcul provient de ce que nous ignorons de quelle manière T_k varie avec x, ou plutôt de ce qu'il n'y a pas moyen de donner une règle générale pour cette variation, puisqu'elle dépend, dans chaque cas particulier, des propriétés spéciales du mélange en question, notamment de la grandeur a_{12}, que pour le moment nous ne pouvons pas encore exprimer au moyen des grandeurs caractéristiques des composantes [1]). Il ne serait donc certainement pas permis de vouloir déduire des résultats généraux pour tous les systèmes possibles. Mais nous désirons tout simplement connaître l'allure de T_k dans les cas où la différence de volatilité des composantes est très considérable, et dans ces cas il n'est probablement pas trop inexact de supposer que la ligne qui représente T_k comme fonction de x ne s'écarte pas fort d'une ligne droite [2]). Dans cette hypothèse nous pouvons remplacer $\frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx}$ par $\frac{(T_k)_2-(T_k)_1}{(T_k)_1}$. Or, comme nous avons déjà supposé que $\frac{f}{m}=14$, $\frac{(T_k)_2-(T_k)_1}{(T_k)_2}$ ne peut pas s'écarter fort de 0,9 en valeur absolue pour que $log\frac{x_v}{x_l}$ ne descende pas au-dessous de la valeur voulue 11,5; ou bien, en d'autres termes, pour qu'un maximum de tempéra-

[1]) Les propriétés du mélange éther-chloroforme m'ont déjà conduit à rejeter, comme formule générale, la relation $a_{12}^2=a_1a_2$ de GALITZINE-BERTHELOT (voir *Versl. Kon. Akad. Amst.*, 10, 667, 1901). Non seulement on trouverait aisément d'autres exemples qui seraient en contradiction avec cette règle (voir p. ex. les dissertations de M. QUINT, p. 44, et de M. GERRITS, p. 68), mais en outre, — et c'est là peut être la plus forte objection —, en admettant cette relation on rompt d'une façon tout à fait arbitraire la continuité de la figure des isobares (voir la planche I de ce tome des *Archives*), en écartant une bande moyenne située à la gauche de l'asymptote, tandis que l'on admet comme possibles les bandes à gauche et à droite de cette bande moyenne. En effet, si $a_{12}=\sqrt{a_1a_2}$, on ne pourrait jamais avoir $\frac{da}{dx}=0$ en aucun système; et cela se présente précisément dans cette bande moyenne. Le système étudié par M. QUINT donne un exemple de l'existence du cas $\frac{da}{dx}=0$; la valeur de a_{12} est plus petite que celle de a pour les deux composantes.

[2]) Voir VAN DER WAALS, ces *Archives*, (2), 11, 116, 1906.

ture soit atteint, il faut que la température critique d'une des composantes soit environ 10 fois plus élevée que celle de l'autre. Un système dont l'hydrogène est une des composantes présentera donc probablement le maximum de température, si l'autre composante a son point critique au-dessus de 0°; mais, si la composante la plus volatile est de l'oxygène ou de l'azote, on aura déjà plus de difficulté à trouver une autre composante, puisque celle-ci devra avoir son point critique vers 1000° ou 1350°. Si la composante volatile était de l'éther, l'autre devrait avoir une température critique de 4500°.

Cette conclusion est très peu modifiée si nous admettons que la température du point de fusion est non pas la moitié mais le tiers de la température critique, comme c'est le cas pour un grand nombre de substances dont la température critique et la température de fusion sont connues. En effet, le second membre de l'équation (2) devient par là plus grand, il est vrai, donc aussi $\frac{x_v}{x_l}$, mais $\frac{v_v}{v_l}$ croît dans la même proportion, de sorte que le rapport des deux grandeurs ne change pas. C'est ce qu'on reconnaît le mieux en mettant la condition sous laquelle il y a un maximum de température sous la forme:

$$\frac{x_l}{x_v}\,\frac{v_v}{v_l} < 0{,}1 \text{ ou } log\,\frac{x_l}{x_v} + log\,v_v - log\,v_l < log\,0{,}1.$$

Pour $log\,\frac{x_l}{x_v}$ nous pouvons substituer la valeur tirée de l'équation [1]):

$$log\,\frac{x_l}{1-x_l}\,\frac{1-x_v}{x_v} = \frac{f}{T}\frac{dT_k}{dx} - \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx},$$

et pour $log\,v_v$ nous pouvons écrire:

$$log\,v_v = log\,\frac{MRT}{p_c} = log\,MRT + f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) - log\,p_k,$$

de sorte que la condition devient:

$$\frac{m}{f}\left(1 + \frac{dT_k}{T\,dx}\right) - \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx} - log\,p_k - log\,v_l - f + log\,MRT < log\,0{,}1.$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 114, 1905.

Une augmentation de T n'influera donc que sur le premier terme et sur le terme $\log MRT$, et la variation logarithmique de ce dernier sera certainement moindre que la variation du premier. Or, ce terme augmente lorsque T diminue, de sorte que, si l'inégalité n'est pas satisfaite pour $T = {}^1/_2\, T_k$, elle ne le sera certainement pas pour $T = {}^1/_3\, T_k$.

Il serait pourtant trop risqué de prétendre qu'il est ainsi établi avec certitude que p. ex. dans le système éther-anthraquinone il ne peut pas se présenter de maximum de température sur la ligne des trois phases. Nous avons en effet dû admettre que la relation entre T_k et x était linéaire, et bien que cette hypothèse soit assez probable dans le cas où les températures critiques sont fort différentes, dans le cas de substances plus voisines, comme l'éther et l'anthraquinone, il y a lieu de s'attendre à un écart de cette rectilinéarité. Or, à ce sujet nous ne disposons que d'un nombre fort restreint de données expérimentales. Comme telles on peut employer p. ex. les déterminations relatives à l'élévation de la température de plissement par addition de substances peu volatiles, effectuées par MM. Smits, Centnerszwer et Büchner. Au moyen de la formule:

$$\left(\frac{dT}{Tdx}\right)_0 = \frac{dT_k}{T_k dx} + \frac{49}{45}\left\{\frac{dT_k}{T_k dx} - \frac{1}{7}\frac{dp_k}{p_k dx}\right\}^2, \qquad (3)$$

donnée par M. van der Waals [1]), et dans laquelle nous n'avons à nous occuper que des termes principaux (ceux en T_k), nous pouvons déduire les valeurs de $\frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx}$ des valeurs directement mesurées. Or, en calculant $(T_k)_2$, c. à d. la valeur de T_k pour la composante additionnelle, au moyen de la valeur de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ ainsi trouvée, et moyennant l'hypothèse de la rectilinéarité, nous obtenons les données du tableau suivant:

[1]) Ces *Archives*, (2), 11, 146, 1906.

Seconde composante	Première composante	Observateur [1])	T_k calc.	Double de la température de fusion
Anthraquinone	Ether	SMITS	932°	1120°
„	CS^2	CENTNERSZWER	1032	1120
Résorcine	„	„	903	960
Camphre	„	„	790	900
Naphtaline	„	„	770	700
„	CO^2	BÜCHNER	640	700
Paradichlorobenzène	„	„	670	650
Paradibromobenzène	„	„	690	720
Bromoforme	„	„	640	560
Orthochloronitrobenzène	„	„	760	610

On voit d'après ce tableau que pour quelques substances, entre autres précisément pour l'anthraquinone, d'après la détermination de M. SMITS, les valeurs ainsi calculées sont notablement plus basses que le double de la température de fusion. Il est donc fort probable que ces lignes tournent leur concavité vers le bas, de sorte que la valeur absolue de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ sera plus grand que ne le ferait prévoir l'hypothèse de la rectilinéarité. Vu notre connaissance fort imparfaite de l'allure de la portion restante de la ligne de plissement, donc a fortiori de la courbe T_k, une estimation à ce sujet sera nécessairement fort incertaine; il me semble néanmoins que de la façon suivante on peut arriver à un résultat assez certain.

Du côté de l'éther on a :

$$\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{da}{a dx} - \frac{db}{b dx}\right)_{x=0},$$

de sorte que, si nous introduisons pour a la fonction quadratique et pour b la fonction linéaire,

[1]) Les nombres de M. BÜCHNER sont empruntés à sa dissertation (Amsterdam 1905); ceux de M. CENTNERSZWER à un tableau de M. VAN LAAR (ces *Archives*, (2), 10, 412, 1905); enfin le nombre de M. SMITS a été calculé d'après sa donnée: point de plissement 203° et $x = 0{,}015$ (ces *Archives*, (2), 9, 272, 1904).

$$\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=0} = \frac{2\,a_{12} - 2\,a_1}{a_1} - \frac{b_2 - b_1}{b_1}. \qquad (4)$$

Or, nous ne serons pas fort éloignés de la vérité si, songeant que la formule chimique de l'éther est $C^4H^{10}O$ et celle de l'anthraquinone $C^{14}H^8O^2$, nous admettons que la molécule d'anthraquinone est deux ou trois fois plus grande que la molécule d'éther, c. à d. si nous posons $b_2 = 2\,b_1$ à $3\,b_1$. Substituant cette valeur dans l'équation (4), ainsi que la valeur de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ calculée à l'aide de l'équation (3), nous obtenons une valeur pour a_{12}. Puis, admettant que la valeur de T_k pour l'anthraquinone est $2 \times 560° = 1120°$, nous pouvons trouver la valeur de a_2 en partant des températures critiques de l'éther et de l'anthraquinone et de la valeur de a pour l'éther; enfin, ces grandeurs nous permettent de calculer la valeur de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ du côté de l'anthraquinone à l'aide de l'équation:

$$\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=1} = \frac{2\,a_2 - 2\,a_{12}}{a_2} - \frac{b_1 - b_2}{b_2}.$$

Partant de $b_2 = 2b_1$, nous trouvons de cette manière $\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=1} = 0{,}66$; $b_2 = 2{,}5$ donnerait 0,65 et $b_2 = 3b_1$ donnerait 0,64. L'erreur que nous faisons sur b_2 n'aura donc pas d'influence notable sur le résultat; mais ce résultat serait notablement modifié si la température critique de l'anthraquinone était notablement plus élevée que 1120°. Cela n'est pas en contradiction avec ma remarque de tantôt, qu'il importe peu que la température réduite du triple-point soit $^1/_2$ ou $^1/_3$; car, en faisant cette remarque, nous partions de l'hypothèse d'une relation linéaire, tandis que maintenant nous avons abandonné cette hypothèse, pour déduire la relation des données expérimentales. Dans l'ordre d'idées que nous avons suivi maintenant, nous avons donc déduit a_{12} de l'expérience, et la valeur plus faible de m résulterait d'une plus haute valeur de a_2 pour des valeurs données de b_1, b_2 et a_{12}. Si nous pouvons admettre que notre estimation n'est pas trop inexacte, nous pouvons conclure que l'écart à l'allure rectiligne relève bien la valeur de $\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=1}$, mais est loin de le faire dans la mesure qu'il faudrait pour atteindre la valeur

critique 0,9. (La valeur qui résulte de l'hypothèse d'une relation linéaire est 0,58).

Les calculs précédents ne nous ont donc pas fourni beaucoup de résultats positifs; mais ils ont prouvé en premier lieu combien il serait à désirer que nous ayons plus de données concernant les valeurs de a et b pour des substances très peu volatiles; en effet, nous avons pu constater de nouveau que la façon dont se conduisent les systèmes contenant de pareilles substances est régie par ces grandeurs, et pour la théorie des mélanges il serait précisément très important que ses résultats pussent être contrôlés dans des cas où les deux composantes ont des propriétés fort différentes. Il est vrai qu'il ne sera pas facile de déterminer de la manière usuelle le point critique de pareilles substances, mais on serait déjà fort avancé si l'on pouvait arriver à une estimation de la température critique, en calculant les valeurs de a et b par les écarts à la loi de Boyle-Mariotte dans l'état gazeux dilué, à quelques centaines de degrés au-dessous de la température critique.

Puis, je crois pouvoir tirer de ce qui précède cette conclusion, que l'existence d'un maximum de température dans la ligne des trois phases de la substance la moins volatile, bien loin d'être le cas général, sera limitée à des mélanges d'une nature toute exceptionnelle.

Un maximum de pression se présentera bien plus souvent qu'un maximum de température. D'après l'équation (1), ce maximum se présentera chaque fois que l'expression

$$(\eta_v - \eta_s) - \frac{x_v}{x_l}(\eta_l - \eta_s)$$

peut devenir négative. Nous ne pouvons pas précisément dire que $\eta_v - \eta_s$ est une chaleur de sublimation, et $\eta_l - \eta_s$ une chaleur de fusion, parce que les η ne se rapportent pas à une même substance, mais il n'en est pas moins vrai que $\eta_v - \eta_s$ sera de l'ordre de grandeur d'une chaleur de sublimation, $\eta_l - \eta_s$ de l'ordre de grandeur d'une chaleur de fusion. En d'autres termes, $\eta_v - \eta_s$ serait environ 7 à 8 fois plus grand que $\eta_l - \eta_s$. Donc, dans tous les cas où $\left(\frac{x_v}{x_l}\right)_{x=0} < 7$, il n'y aura pas de maximum de pression sur la ligne des trois phases. Ici encore nous ne disposons pas d'assez de données pour décider s'il y a beaucoup de systèmes où la valeur de $\frac{x_v}{x_l}$ descend jusque là au triple-point. En effet, des déter-

minations de tension de vapeur ou des déterminations directes du rapport cherché ont presque toujours été faites à des températures notablement

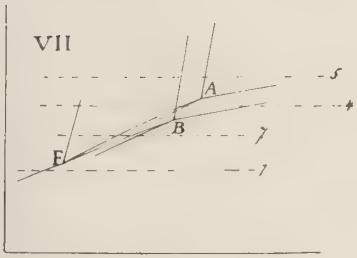


Fig. 1.

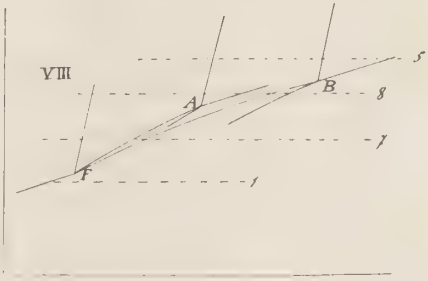


Fig. 2.

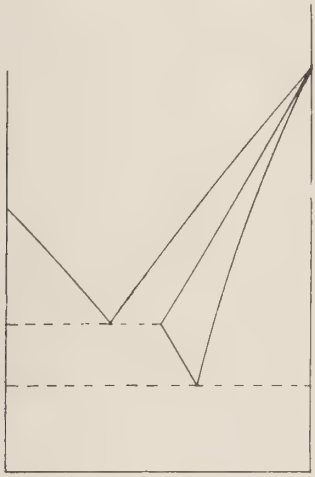


Fig. 3.

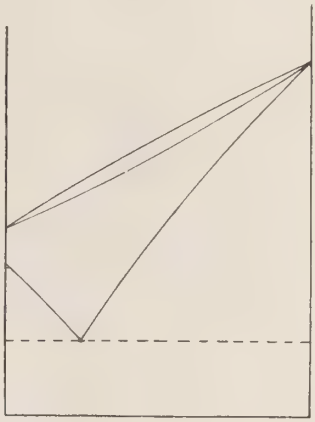


Fig. 4.

plus élevées [1]), et nous n'avons pas non plus les données nécessaires pour faire les calculs à l'aide de la formule employée tantôt; d'ailleurs,

[1]) Surtout si l'on songe que le rapport $\frac{x_v}{x_l}$ devrait être déduit des déterminations de tension de vapeur à l'aide des formules

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_v}=\frac{x_v-x_l}{x_v(1-x_v)} \text{ ou } \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_l}=\frac{x_v-x_l}{x_l(1-x_l)},$$

de sorte que la valeur obtenue varierait fort par un changement de température d'une dizaine de degrés, qui a ordinairement, dans le voisinage du triple-point, une influence relativement énorme sur la pression.

il n'est pas certain que, vu la petitesse des valeurs, la formule serait suffisamment précise. Mais, faisant abstraction de l'existence de mélanges avec un minimum de tension de vapeur, un système comme éther-chloroforme [1]), où du côté du chloroforme x_v devient presque égal à x_l, prouve que de pareils mélanges sont possibles.

Dans tous les cas le schéma de l'allure possible des deux lignes de trois phases dans un système binaire, dressé par BAKHUIS ROOZEBOOM dans la fig. 108. tome II de „Het. Gl.", devra encore être augmenté des types VII et VIII, caractérisés par une succession de sections qui devrait être écrite 1.7.4.5 et 1.7.8.5 dans la notation de BAKHUIS ROOZEBOOM [2]). Le type VII (voir la fig. 1 de la page précédente) se distingue donc de III en ce que la section 3 disparaît; à sa place vient notre fig 3 (qui fait défaut chez ROOZEBOOM). Et le type VIII (voir fig 2) se distingue du type V en ce que, au lieu de la section 6, il apparaît entre 8 et 5 la section donnée dans la fig. 4.

SUR LES ÉQUILIBRES SOLIDE-FLUIDE MÉTASTABLES ET INSTABLES.

Dans le chapitre précédent j'ai traité un point sur lequel je ne suis pas d'accord avec les auteurs qui traitent des équilibres solide-fluide. Un second point, qui est en rapport avec ce qui précède, comme on le verra, concerne l'allure des courbes, qui représentent les équilibres solide-fluide métastables et instables, dans les figures Tx construites par M. VAN DER WAALS [3]) et cx et px construites par M. SMITS [4]). M. VAN DER WAALS a déjà attiré lui même l'attention sur une inexactitude de

---

[1]) KOHNSTAMM et VAN DALFSEN, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, X, p. 667. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c. I, p. 41) tient pour probable que des systèmes formés de gaz et d'eau, ou d'eau avec certains sels, présentent la même forme. Mais pour de pareils systèmes, dont la ligne des trois phases pour la substance la moins volatile présente un maximum de pression, la forme de la ligne p, x devra s'écarter notablement de la ligne dessinée aux figg. 15 et 19, du moins à des températures qui ne s'écartent pas trop du triple-point, car il résulterait de cette forme que $x_v = x_l$.

[2]) *loc. cit.*, p. 392.

[3]) *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 14, 185, 1905.

[4]) *Ibidem*, 14, 187, 1905.

ces figures [1]), où la courbe spinodale est représentée à l'intérieur de la connodale, alors qu'en réalité aux basses températures elle est située bien loin à l'extérieur de cette dernière; mais ce n'est pas cela que j'ai en vue ici.

Prenons d'abord les figures px. D'après ces figures la complication présentée par la binodale solide-fluide au-dessous du triple-point disparaît de cette façon-ci, qu'au triple-point surgit une *nouvelle complication* avec pression de trois phases, et tangentes horizontale et verticale; les deux complications ensemble donnent naissance à une branche entièrement fermée, qui se sépare de la courbe primitive, se rétrécit de plus en plus et disparaît enfin comme point isolé. Il est clair que l'on suppose de cette façon, que la complication ne peut disparaître qu'*au-dessus* du triple-point, et non au triple-point même, ou en d'autres termes, qu'au passage par le triple-point il vient toujours s'ajouter une pression de trois phases à celle qui existe déjà, et que ces deux systèmes se confondent et disparaissent toujours au-dessus de la pression et de la température du triple-point. On peut encore l'exprimer autrement: ces figures supposent que la courbe des trois phases présente toujours un maximum de température. Or, d'après les considérations du chapitre précédent, cette supposition n'est guère légitime. Et même en dehors de cela il y a de graves objections à faire à ces représentations. En premier lieu elles ne nous renseignent pas du tout sur l'allure de la binodale solide-fluide dans le cas où c'est la composante la plus volatile qui se solidifie. En second lieu, dans toute la série de figures p, x la binodale solide-fluide n'a qu'un point de commun avec l'axe $x = 0$. Or, on sait que pour les composantes elles-mêmes, donc pour les concentrations $x = 0$ et $x = 1$, on a le diagramme pT de la fig. 1 (pl. XXIV), c. à d. qu'à la température du triple point il existe, à côté de la pression du triple-point C, encore une seconde pression d'équilibre solide-fluide (notamment d'une phase instable C'), et même il y a encore, au-dessous et au-dessus de la température du triple-point, deux autres pressions pareilles, dont l'une appartient à un équilibre métastable, l'autre à un équilibre instable. D'après cela la binodale solide-fluide du mélange coupera l'axe de la composante qui se solidifie non pas une fois, mais trois fois. Enfin, les figures px de M. Smits et les figures Tx de M. van der Waals ne sauraient être mises d'accord avec les figures vx construites

[1]) *loc. cit.*, p. 187.

par le premier auteur; en effet, dans ces dernières figures il y a une triple intersection de la binodale avec le bord avant que la séparation ne se produise. (On n'a qu'à comparer, dans la fig. 6 du travail de M. Smits, la position fed avec $f_1c_1e_1e_1'c_1'f_1'$; entre ces deux positions il doit y avoir nécessairement une ligne rx qui coupe le bord en trois points). Puisque l'attention est fixée sur ces équilibres instables et métastables, il me semble qu'il est bon de lever ces contradictions.

Pour cela le mieux sera de partir de la figure rx. L'équation générale en v, x et T, exprimant la coexistence des phases, devient dans ce cas, si nous considérons la phase 2 comme phase solide et la phase 1 comme phase fluide [1]):

$$(v_s - v_f)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}dv_f + \frac{\partial^2\psi}{\partial v_f\partial x_f}dx_f\right\} + (x_s - x_f)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f\partial x_f}dv_f + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}dx_f\right\} + \\ + \left(\frac{\varepsilon_{sf}}{T}\right)dT = 0.$$

de sorte qu'à température constante nous avons:

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}(v_s - v_f) + \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(x_s - x_f)}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}(v_s - v_f) + \frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}(x_s - x_f)}$$

Nous représenterons dans la suite par N et D le numérateur et le dénominateur de cette fraction. M. van der Waals a déjà donné la signification de D dans son premier travail sur ce sujet [2]); l'équation $D = 0$ représente le lieu géométrique des points de contact des tangentes tracées aux isobares à partir du point qui représente l'état solide. Il est facile de démontrer que l'équation $N = 0$ représente le lieu géométrique que l'on obtient en remplaçant les lignes p par les lignes q, c. à d. par les lignes $\frac{\partial\psi}{\partial x} = C$. Un double-point ou un point isolé, tels que les admet M. Smits, ne peuvent donc se présenter que là où les lieux géométriques $N = 0$ et $D = 0$ s'entrecoupent. Comme il résulte de la signification géométrique de $N = 0$ et $D = 0$ qu'en un pareil point les lignes p et q ont même tangente, et se touchent donc mutuellement, un tel point doit appar-

[1]) Cont. II, p. 104.
[2]) Ces *Archives*, (2), 9, 164, 1904.

tenir à la courbe spinodale [1]). Aussi trouve-t-on aisément que pour le cas où x_s n'est ni nul ni égal à 1 les lieux géométriques ont l'allure de la fig. 2 (pl. XXIV). La ligne pointillée donne la concentration de la phase solide P; les lignes AQB et $CQ'D$ sont les deux branches de la spinodale; les deux autres lignes qui relient A à B et C à D sont les branches de $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x = 0$. Or, si $x_s = 0$, il est clair que sur ce bord $D = 0$ doit passer par le point où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, et on sait qu'au bord ce point tombe sur la spinodale. La conclusion semble donc évidente que les points Q et Q', où la spinodale coupe le lieu $D = 0$, seront déplacés vers le bord, et que par conséquent les points de détachement et de concentration des figg. 2 à 8 de M. Smits (*loc. cit.*) devraient être situés sur les bords. Et pourtant cette conclusion n'est pas exacte. Car la conclusion, qu'en vertu de la signification géométrique de $N = 0$ et $D = 0$ ces lieux doivent s'entrecouper aux points d'intersection de $D = 0$ et de la spinodale, n'est pas justifiée au bord. Cela tient à ce que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ s'annulle et que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ devient infiniment grand. Si nous remplaçons $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ par sa valeur $\frac{MRT}{x}$ pour $x = 0$, N prend la forme

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}(v_s - v_f) - x_f \frac{MRT}{x_f} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v (v_f - v_s) - MRT,$$

et en général cette expression ne sera pas nulle aux points où $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{x=0} = 0$, comme il résulte déjà de cette simple remarque, qu'il ne saurait exister

[1]) En effet, il résulte de l'équation de la spinodale

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0 \text{ ou } \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} = \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}}$$

que

$$-\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_v}{\left(\frac{dp}{dv}\right)} = \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} = \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}} = \frac{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_v}{\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_x} = -\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$$

aucune relation entre $\frac{MRT}{v_f - v_s}$, une grandeur qui dépend uniquement des propriétés de la composante pure, et la valeur de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ au maximum et minimum de son isotherme, parce que cette dernière grandeur dépend aussi de la deuxième composante. Il s'ensuit que les points Q et Q' ne seront certes pas situés sur le bord, et aux points où $D = 0$ coupe le bord la binodale aura tout simplement une tangente parallèle à l'axe v.

La forme que prendront les diverses figures dépendra entièrement de cette circonstance, si les points Q et Q' subsistent dans le cas où la substance solide est une des composantes, et de leur situation s'ils existent. On résoudrait ces questions de la façon la plus élégante et la plus générale en examinant en détail les diverses formes que peuvent prendre les lignes q. Mais comme une pareille discussion n'est pas nécessaire pour donner la réponse à la question spéciale qui nous occupe, j'ai cru devoir donner la préférence à une autre démonstration, plus courte. Je remarque en premier lieu qu'on reconnaît aisément qu'il y a un cas particulier où un pareil point doit exister. Figurons-nous un pli, dont le point de plissement est déplacé tellement du côté des petits volumes, que la tangente au point de plissement est dirigée vers le point indiquant l'état solide [1]). Comme le pli touche l'isobare au point de plissement, on voit que dans ce cas le point de plissement est situé sur la courbe $D = 0$ [2]). Mais le point de plissement se trouve aussi sur la ligne spinodale; le point Q se confond donc ici

---

[1]) J'avais déjà écrit ceci avant que la remarquable expérience de M. KAMERLINGH ONNES (*Versl. Kon. Akad.*, nov. 1906) eût attiré l'attention sur les points de plissement „barotropiques". Depuis que les recherches auxquelles cette expérience a donné lieu ont prouvé qu'il peut exister des points de plissement où la tangente est parallèle à l'axe des x, il est démontré a fortiori qu'il existe des points de plissement comme ceux dont il est question ici, et où l'inclinaison de la tangente n'est même pas nécessairement très petite.

[2]) Remarquons en passant qu'il est inexact de dire en général que la ligne $D = 0$ circule autour du pli, de la façon dont l'entend apparemment M. VAN DER WAALS (ces *Archives*, (2), 9, 179, 1904), c. à. d. que les points d'intersection de la ligne $D = 0$ avec la binodale et la spinodale seraient situés de part et d'autre du point de plissement. En effet, si le point de plissement était déplacé encore un peu plus loin du côté des petits volumes, les deux points d'intersection de $D = 0$ avec la binodale et la spinodale seraient placés sur la branche vapeur de ces lignes (la partie de ces lignes comprise entre le point de plissement et le point sur l'axe des x qui représente la vapeur saturée de la composante).

avec le point de plissement, puisqu'on n'a ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$.

Nous pouvons bien conclure de là qu'en de pareils cas, c. à d. dans ces cas-là où le point de plissement est déplacé un peu plus ou un peu moins du côté des petits volumes, et peut-être en général, lorsque les degrés de volatilité des deux composantes sont fort différents, la figure sera traversée par une branche de $N = 0$, et que celle-ci aura probablement un point d'intersection avec $D = 0$. Il est évident que le calcul seul peut préciser davantage cette supposition.

Nous commencerons par considérer le cas où b augmente lorsque x croît, tandis que a diminue, de sorte que T_h décroît rapidement et que $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ est partout positif; nous nous bornerons provisoirement au cas où c'est la substance la moins volatile qui se solidifie, de sorte que $x_s = 0$. Mettons la valeur que N prend au bord sous la forme:

$$(v_f - v_s)\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da/dx}{v^2}\right\} - MRT,$$

que l'on obtient en remplaçant $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ par sa valeur tirée de l'équation d'état.

Il est clair que cette valeur devient négative pour $v = \infty$; par contre elle est positive pour $v = b$ [1]); il y a donc toujours un point de l'axe $x = 0$ où $N = 0$. La valeur que N prend pour $x = 1$ est

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v (v_f - v_s) - \frac{MRT}{1-x},$$

et pour $x = 1$ cette expression sera donc négative pour tous les volumes liquides possibles et même égal à l'infini négatif. Il s'ensuit que, depuis le point d'intersection avec l'axe $x = 0$, le lieu géométrique $N = 0$ se

[1]) Si l'on voyait quelque difficulté à poser $v = b$, tout en admettant que $v_f > v_s$, on devrait néanmoins accorder qu'il n'y a aucune contradiction à admettre qu'à une pression suffisamment élevée le volume à l'état solide peut être plus petit que le volume à l'état liquide, et qu'il se peut qu'il faille une très forte augmentation de pression pour conserver la substance sous le même volume, après qu'on aura remplacé quelques molécules par d'autres beaucoup plus grandes $\left(\text{donc } \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = \infty\right)$.

dirige vers les petits volumes [1]). Pour savoir si $N = 0$ et $D = 0$ peuvent s'entrecouper dans notre figure, nous devons savoir où le lieu $N = 0$ coupe l'axe $x = 0$. Or, il y a trois cas à distinguer:

1°. Le point d'intersection de $N = 0$ avec l'axe correspond à un volume plus petit que les endroits où $D = 0$ coupe l'axe; alors il n'y a pas d'intersection de $N = 0$ et $D = 0$; les points Q et Q' sont en dehors des axes $x = 1$ et $x = 0$.

2°. Le point d'intersection de $N = 0$ avec l'axe est compris entre les points d'intersection de $D = 0$ avec l'axe; alors le point où le pli se sépare tombe dans la figure, mais non le point de concentration du pli détaché.

3°. Le point d'intersection de $N = 0$ avec l'axe correspond à un volume plus grand; dans ce cas le point de séparation et le point de concentration tombent tous deux dans la figure.

Les conséquences relatives au changement de la projection v, x de la binodale par variation de la température sont dans ces trois cas suffisamment rendues claires par les figures 3 à 5 (pl. XXIV). Pour ce qui regarde la fréquence de ces trois cas, il est clair que le dernier ne se présentera que rarement, pour des valeurs particulièrement grandes de $\frac{db}{dx}$ et $-\frac{da}{dx}$, ou en général de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$. Ce cas serait même absolument impossible si nous devions tenir compte de la température du triple-point et du volume occupé par la vapeur saturée à cette température; car ce volume atteint certainement quelques milliers de fois b, de sorte qu'au triple-point il ne pourra jamais être question d'une intersection de $N = 0$ avec la branche de $D = 0$ qui correspond aux grands volumes. Dans le cas qui nous occupe nous n'avons pas à considérer cette température, mais uniquement la plus haute température à laquelle la binodale solide-fluide a encore trois points de commun avec l'axe $x = 0$, et cela est évidemment la température du point A de la fig. 1 (pl. XXIV). Or, il est probable que cette température peut dépasser de

[1]) Nous avons déjà dit qu'en chaque point du lieu $N = 0$ la ligne q passant par ce point est dirigée vers le point représentant la substance solide. Or, comme chaque ligne q est parallèle à l'axe v pour un volume infiniment grand et aboutit au point $v = b$, il résulte de l'existence de la ligne $N = 0$ que chaque ligne q, qui coupe ce lieu géométrique, doit posséder au moins un point d'inflexion.

beaucoup celle du triple-point; d'autre part, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, ce n'est pas le volume de la vapeur saturée que nous devons introduire, mais le volume, beaucoup plus petit, du maximum de l'isotherme. Supposons pour un moment que la température de A soit telle que le maximum de l'isotherme corresponde au volume $4b$. l'expression deviendra positive même avec $\frac{db}{dx} = 3b_1$, ou $b_2 = 4b_1$, et v_s voisin de b $\left(\frac{da}{dx}\right.$ est négatif$\left.\right)$. Le 3e cas est donc bien possible, mais on voit qu'il ne se présentera que dans des circonstances exceptionnelles [1]).

Les figures Tx et px de MM. VAN DER WAALS et SMITS ne correspondent à aucun de ces trois cas. Elles s'accordent jusqu'à un certain point avec le troisième, parce qu'on y admet que les points de séparation et de concentration tombent à l'intérieur de la figure. Mais il résulte en même temps des figures vx que bien au-dessous du triple point, notamment déjà à la température B de la fig. 1, c.à d à la température où, dans la fig. 5, la nouvelle branche de la binodale se présente (à la gauche), il doit apparaître une complication dans les figures px et Tx. Considérons d'abord les courbes px.

A la température T_1 il commence à se former une nouvelle branche au niveau de la ligne spinodale, donc bien au dessous du point de la coexistence stable. Dans la figure px, le point où cette branche commence à se montrer est un point où la tangente est indéterminée, contrairement à ce qui a lieu dans la figure vx. En effet, pour la première figure on a l'équation:

$$D.dp = (x_s - x_f)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f \partial x_f}\right)^2\right\} dx_f;$$

[1]) On voit par ce que je viens de dire que les figures 3 à 5 sont tout à fait schématiques, car, tandis que nous avons tracé des binodales solide-fluide différentes, correspondant à des températures différentes, nous avons conservé les mêmes lieux géométriques $N = 0$ et $D = 0$. Nous avons fait cela uniquement pour épargner de la place, car autrement nous n'aurions pas pu représenter plus d'une température dans chaque figure, sans nuire à la clarté. Mais après ce qui vient d'être dit il est clair que les points Q et Q' aussi se déplacent, et qu'il se pourrait fort bien qu'aux basses températures le point Q' n'existe pas encore dans la figure et n'apparaisse qu'à une température relativement élevée. Les figures suivantes aussi sont schématiques, et ne servent qu'à illustrer les propriétés mentionnées dans le texte.

le coefficient de dx_f est nul sur la ligne spinodale et le coefficient de dp sur la ligne $D = 0$; comme les deux lignes passent par le point en question, $\frac{dp}{dx}$ est indéterminé. La nouvelle branche s'étend de plus en plus (fig. 6), en même temps que son maximum reste sur la spinodale et le point où la tangente est verticale reste sur le lieu $D = 0$. Dès que la température où le pli se sépare dans la figure vx (T_2) est atteinte, il y a fusion de la vieille branche et de la nouvelle (fig. 7), puis ces branches se séparent de nouveau, comme l'indique la fig. 8. A la température du triple-point (T_3), parmi les trois points d'intersection avec l'axe celui du milieu et le supérieur coïncident exactement (à l'extrémité de la ligne double gaz-liquide) (fig. 9); après quoi ils permutent leurs positions. A une température plus élevée encore (T_4, la température A de la fig. 1) le point d'intersection inférieur et celui qui est venu au milieu coïncident, et en ce point de coïncidence il y a de nouveau une tangente indéterminée (fig. 10); puis la binodale solide-fluide abandonne complètement l'axe, et sa branche inférieure forme une courbe fermée, qui se rétrécit de plus en plus et disparaît enfin à la température du point isolé de la fig. 5. Il est évident qu'il faut que T_4 soit supérieur à T_3 et T_3 supérieur à T_1, d'après la signification de ces températures dans la fig. 1; il faut aussi que le point T_5 où la branche détachée disparaît de la figure soit au-dessus de T_3, le triple-point, parce qu'au triple-point la binodale solide-liquide a encore toujours deux points de commun avec le bord (un peu au-dessus elle en a même trois). Mais il n'est pas essentiel que T_2 soit compris entre T_3 et T_1; T_2 peut tout aussi bien être supérieur à T_3. On obtient alors la succession: fig. 6, fig. 9a (triple-point), fig. 10a. Si T_2 est au-dessous de T_4, il y a fusion et intersection, et à la fig. 10a succède la fig. 11; puis viennent les figg. 4 et 5 de M. Smits (l. c.). Si T_2 est aussi supérieur à T_4, les deux points d'intersection inférieurs de la binodale solide-liquide avec le bord se réunissent, s'en détachent ensuite, et l'on obtient dans ce cas, mais toujours au-dessus de T_4, c. à d. de la température A de la fig. 1, la ligne continue de la fig. 3 (Smits. l. c.), qui passe alors aux figures 4 et 5 (l. c.).

Le cas cité sous 2°., où le point de concentration tombe en dehors de la figure, se déduit à proprement parler du précédent en plaçant T_5, la température à laquelle la branche détachée disparaît de la figure, au-dessous de T_4, la température à laquelle cette branche se détache du

bord. Cela n'a sur nos figures d'autre influence que celle-ci, que la boucle de la fig. 9 et de la fig. 10*a* ne peut se détacher du bord, comme dans la fig. 10, pour disparaître en un point isolé; cette boucle se resserre de plus en plus au bord pour y disparaître. Dans ce cas-là aussi T_2 peut être au-dessus de T_3, mais ne peut évidemment pas dépasser T_4. Si T_2 est inférieur à T_3, on a donc la suite 6, 7, 8, 9 et la disparition de la boucle au bord; si T_2 est supérieur à T_3 on a successivement: 6, 9*a*, 10*a*, 11 et disparition de la boucle au bord.

Enfin, le cas mentionné sous 1°., où le point de séparation tombe également en dehors de la figure *ex*, doit être considéré comme celui où T_2 est inférieur à T_1 et T_4 au-dessus de T_5. On a alors la succession: portion supérieure de la fig. 6 (notamment sans la boucle du bas), 12, 8, 9, après quoi la boucle disparaît au bord. Dans tous les cas cités, sauf dans le deuxième sous-cas du cas cité sous 3°. (donc $T_2 > T_3$), il y a encore deux choses possibles. Nous avons admis jusqu'ici que la température du triple-point est la température la plus élevée à laquelle les deux binodales s'entrecoupent dans la région instable, et qu'au-dessus de cette température elles se sont séparées. Or, il se peut que dans ce cas les deux binodales s'entrecoupent deux fois même au-dessus du triple-point. Il faut alors remplacer partout, dans ce qui précède, fig. 9 par 9*b*, qui se transforme ensuite en fig. 11.

Nous obtenons ainsi l'aperçu suivant:

Cas sous 1°.

Portion supérieure de 6, 12, 8, 9,	disparition de la boucle au bord
„ „ „ 6, 12, 8, 9*b*, 11	„ „ „ „ „ „

Cas sous 2°.

6, 7, 8. 9,	„ „ „ „ „ „
6, 9*a*, 10*a*, 11	„ „ „ „ „ „
6, 7, 8, 9*b*, 11	„ „ „ „ „ „

Cas sous 3°.

6, 7, 8, 9, 10,	disparition de la boucle dans la fig.
6, 9*a*, 10*a*, 11, 4 et 5 Smits	„ „ „ „ „ „ „
6, 9*a*, 10*a*, 3, 4 et 5 Smits	„ „ „ „ „ „ „
6, 7, 8, 9*b*, 11, 4 et 5 Smits	„ „ „ „ „ „ „

C'est évidemment le cas 1°. qui présente les plus grandes chances d'une intersection unique avec la binodale liquide-gaz, ainsi qu'on le

reconnaît le mieux à la fig. rx, surtout si la ligne $N = 0$ coupe l'axe à des volumes tellement petits, qu'elle n'a plus de point commun non seulement avec la spinodale, mais pas davantage avec la binodale du pli transversal. Ce n'est que par une allure toute particulière de la binodale du pli transversal qu'il pourrait y avoir intersection en deux points. D'un autre côté, si la ligne $N = 0$ coupe la binodale du pli transversal (ce qui doit toujours arriver dans les cas 2° et 3°), il y aura très probablement intersection double des deux binodales.

On voit en même temps par là quel rapport il y a entre cette étude et celle du chapitre précédent. Car il résulte de ce qui vient d'être dit qu'en somme c'est la forme des lignes px valable pour le cas 1°, avec une intersection unique, qui représente le cas de beaucoup le plus général, puisqu'elle se présente presque partout où il n'y a pas de maximum de température dans la ligne des trois phases; dans ce cas, en effet, c'est la température du triple-point qui est la plus haute température à laquelle il y a coexistence de trois phases.

Pour rendre l'aperçu plus complet, j'ai indiqué encore, dans les figg. 13 à 16, comment la binodale relative à l'autre phase solide se détache du pli transversal. Cela n'est possible que d'une seule façon, parce qu'ici il n'y a nulle part intersection des lignes $D = 0$ et $N = 0$. Car pour cette binodale $x = 1$, de sorte que l'expression de N devient au bord:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v (v - v_s) + \frac{MRT}{x};$$

elle est donc positive aux deux bords. La ligne $N = 0$ devrait donc devenir une courbe fermée, ce que nous pouvons considérer comme exclu, vu la forme des lignes q [1]).

Les lignes Tx présenteront évidemment toujours une double intersection au dessus du triple-point, si la ligne des trois phases passe par un maximum de pression. Pour le reste il n'y a rien de particulier à dire des lignes Tx; elles ont toujours la même allure générale que celle

[1]) Du moins aussi longtemps que les complications, qui résultent de la présence du lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ (voir ces *Archives*, (2), 13, 36, 1908) ne se présentent pas encore. Je compte revenir plus tard sur les changements que cette complication introduirait dans ce qui vient d'être dit.

des lignes px donnée ici, pourvu que l'on retourne les figures de 180°, en d'autres termes que l'on fasse de l'axe des p un axe des T négatif. Puis, les points où la tangente est verticale sont situés ici sur la ligne $W_{sf} = 0$, au lieu de se trouver sur $D = 0$; ce n'est qu'au bord que les deux courbes se confondent. Si le maximum de pression de la ligne des trois phases correspondait à une pression plus haute que le point A de la fig. 1, on se trouverait évidemment dans le cas du 3°., c. à d. que le point de concentration serait placé dans la figure.

J'ai admis, dans ce qui précède, que dans tout le domaine $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ est positif et que a diminue à mesure que b augmente. Le cas où a augmente avec b n'apprend rien de nouveau. Si nous avons un système où a augmente rapidement, de sorte que la température critique augmente avec b et $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ devient négatif, l'expression

$$(v - v_s)\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v + (x_s - x_f)\frac{MRT}{x_f(1 - x_f)}$$

reste toujours négative pour $x_s = 0$. Et cela se comprend, puisque cet axe est maintenant celui de la composante la plus volatile; par contre, le changement de signe pourra apparaître sur l'autre axe. Ce qui se passait tantôt à gauche se présentera maintenant à droite et inversement. Nous avons toutefois à remarquer qu'à présent la ligne $N = 0$, si elle existe, doit couper en deux points l'axe $x = 1$. En effet, l'expression:

$$(v - v_s)\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da/dx}{v^2}\right\} + MRT,$$

où $\frac{db}{dx}$ et $\frac{da}{dx}$ sont positifs, devient positive pour $v = b$ et $v = \infty$. Il s'ensuit qu'à côté des cas de tantôt nous avons encore la possibilité que le point de concentration, mais non le point de séparation, tombe dans la figure. Pour les figg. px et Tx cela fait uniquement cette différence, qu'une boucle qui a pris naissance de la façon de la fig. 12 (et qui dans les cas précédents disparaissait toujours au bord), peut disparaître maintenant en un point à l'intérieur du dessin, comme la boucle de la fig. 10. Puis il est clair que dans ce cas le point de concentration

tombera bien plus tôt à l'intérieur de la figure que dans le cas précédent. En effet, suivant la formule (1) il faut que $\frac{db}{dx}$ ait une valeur excessivement élevée pour que l'expression puisse encore devenir positive pour un volume $v = 10b$. Mais si l'on a p. ex. $\frac{da}{dx} = 2a_2 - 2a_{12} = 1.8a_2$ [1]), il vient:

$$\frac{da/dx}{v^2} = 1{,}8\,\frac{a}{v^2} = 1{,}8\left(\frac{MRT}{v-b} - p\right),$$

de sorte que $(v - v_s)\,\frac{da/dx}{v^2}$ est de l'ordre $1{,}8\left\{MRT - p(v - v_s)\right\}$. Or, au volume et à la basse température considérés, le dernier terme est certainement une petite fraction de MRT, et comme il en est de même de $\frac{MRT}{v-b}\frac{db}{dx}$, l'expression est négative.

Nous ne devons pas davantage nous arrêter au cas où $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ peut s'annuler dans le domaine examiné; car cet examen ne donnerait rien de nouveau. Si $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ s'annulle parce que $\frac{da}{dx}$ était d'abord négatif, puis positif (minimum de température critique), on aura des deux côtés ce qui dans le premier cas se présentait du côté gauche (figg. 6 à 12); si $\frac{da}{dx}$ est d'abord positif, puis négatif (minimum de tension de vapeur) on aura des deux côtés ce qui se passe du côté droit dans les figg. 13 à 16.

Même les cas où la courbe de plissement rencontre la ligne des trois phases ne présente plus aucune difficulté, après tout ce qui vient d'être dit. Seulement il est clair que les deux points où cette rencontre a lieu

[1]) En prenant les valeurs de a et b du tableau 82 de LANDOLT et BÖRNSTEIN, on trouve 12 environ pour la plus haute valeur de $\frac{b_2}{b_1}$ et 250 environ pour celle de $\frac{a_2}{a_1}$; en excluant l'hydrogène, ces nombres deviennent respectivement 8 et 40. Ainsi donc, si l'on exclut l'hydrogène, il n'y a pas de systèmes où $\frac{b_2 - b_1}{b_1}$ peut devenir plus grand que 7, mais $\frac{a_2 - a_1}{a_1}$ peut prendre la valeur 39.

doivent être situés au-dessous du point de séparation (double point de la binodale solide-fluide), tant au point de vue de la pression qu'au point de vue de la température. En effet, lorsque le pli s'est détaché et que la binodale s'est séparée en deux portions, il semble qu'il ne soit plus possible que la pression du système des trois phases coïncide avec une pression de plissement lorsque la figure rx continue à se rétrécir, et que $(\varepsilon_{sf})_p$ est donc négatif [1]). Aussi n'y a-t-il rien qui plaide en défaveur de cette conclusion. Par contre, on se heurte à des difficultés insurmontables si l'on continue à admettre que le point de séparation est situé sur le bord. Car alors la température et la pression de séparation coïncident avec les éléments correspondants du point B (fig. 1), et comme ce point est situé notablement au-dessous du triple-point, il se trouve certainement bien au-dessous d'un point de plissement, au moins pour ce qui regarde la pression.

Pour ce qui est enfin des cas où x_s est compris entre 1 et 0, c. à d. où la substance solide est une combinaison, partiellement ou totalement dissociée à l'état fluide, ils se déduisent complètement et sans aucune difficulté de la figure rx (fig. 2). On obtient alors aux basses températures les diagrammes des figg. 1 à 7 du travail de M. Smits: Bijdrage tot de kennis der p, x- en p, T-lijnen etc. [2]), si l'on prend du moins les maxima bien plus haut et les minima bien plus bas, de sorte que la figure se coupe elle-même deux fois dans la partie de gauche. Le détachement des deux binodales a alors lieu d'une façon très compliquée, par une série de modifications que je laisse de côté pour ne pas donner trop de développements.

---

[1]) Voir les figures y relatives dans les travaux de M. van der Waals (ces *Archives* (2), 9, 166, 1904, et *Versl. Kon. Akad.*, 14, 186, (fig. 2), 1905) et M. Smits (*Versl. Kon. Akad.*, 12, 666 et 671, 1903 et 14, 192 (fig. 10), 1905).

[2]) *Versl. Kon. Akad.*, 14, 192, 1905.

CONSIDÉRATIONS SUR LES FORMULES DE DISPERSION,

PAR

H. BREMEKAMP.

Dans le travail suivant je me propose de soumettre à une discussion quelques questions qui se présentent dans la théorie électromagnétique de la dispersion de la lumière.

On sait que, pour expliquer ce phénomène, on a introduit l'hypothèse que les molécules des corps pondérables contiennent des charges électriques, qu'on se représente ordinairement comme concentrées dans des particules nommées électrons.

Ces électrons jouent un rôle important dans l'optique moderne, et c'est en se basant sur les phénomènes de dispersion que Drude, dans un travail sur lequel j'aurai à revenir, a été conduit à des conclusions remarquables sur les propriétés de ces particules et sur le nombre qu'en contiennent les molécules de diverses substances.

Pour arriver d'une manière simple aux équations de la propagation de la lumière dans un milieu dispergent, équations qui ont déjà été établies par plusieurs physiciens, je commence par me baser sur les hypothèses suivantes:

1. Chaque molécule contient un nombre pair d'électrons.

2. Ces électrons se présentent par couples, les deux électrons d'un même couple ayant des charges égales et contraires.

3. Les électrons positifs sont liés à des points fixes de la molécule, les négatifs peuvent se mouvoir dans toutes les directions autour d'une position d'équilibre, dont ils ne s'écartent que très peu. Ils sont soumis

à une force dirigée vers cette position et proportionnelle au déplacement. En outre il peut y avoir une résistance proportionelle à la vitesse de l'électron.

4. Les différents électrons d'une molécule se meuvent indépendamment les uns des autres. Sous l'influence des forces susdites, ils peuvent exécuter des vibrations simples, ayant des périodes inégales pour les différents électrons.

Nous pouvons d'abord ajouter quelques remarques à ces hypothèses. Dans la première, il est question de „chaque" molécule, parce qu'en général il n'y a pas de raison pour attribuer des propriétés différentes aux différentes molécules. M. Lenard a trouvé un cas, — dans les vapeurs métalliques incandescentes —, où nous devons admettre l'existence de plusieurs groupes de molécules ayant des propriétés différentes, mais nous commencerons par laisser de côté des cas de cette nature. Remarquons ensuite qu'il serait le plus simple d'admettre dans chaque molécule un seul couple d'électrons à charges égales et contraires. Mais évidemment cette hypothèse ne suffit pas dans le cas d'une substance qui produit dans le spectre un certrain nombre de lignes d'absorption. Pour expliquer ce phénomène il est nécessaire d'admettre que les électrons contenus dans le corps ont des périodes vibratoires propres différentes. On pourrait du reste modifier l'hypothèse en admettant une seule charge positive et plusieurs électrons négatifs ayant des fréquences propres différentes (et des charges dont la somme est égale et de signe contraire à la charge positive), et on peut aussi s'abstenir de faire des hypothèses détaillées sur la nature et la distribution des charges contenues dans la molécule. C'est un point sur lequel nous reviendrons dans la suite.

Les hypothèses énumérées sous 3 nous conduisent à l'équation du mouvement des électrons négatifs. Elles ne disent rien, ni sur la nature de la force qui tend à ramener les électrons vers leurs positions d'équilibre, ni sur celle de la résistance qui s'oppose à leur mouvement. La question de savoir si les électrons ont une masse vraie peut également être laissée de côté ici.

L'hypothèse (4) enfin est nécessaire pour arriver à la simple déduction mathématique que je donnerai ci-dessous (§§ 1—3). Cependant, en examinant les conséquences qu'on peut tirer de ces équations, je crois pouvoir montrer que l'hypothèse elle-même est inadmissible, et qu'on devra la remplacer par quelque autre.

§ 1. *Equations générales* [1]).

D'après ce qui vient d'être dit, nous avons à considérer la propagation de la lumière dans un milieu contenant un grand nombre de molécules et par conséquent un grand nombre d'électrons. Pour simplifier les développements mathématiques, nous fixerons l'attention sur les valeurs moyennes des vecteurs électromagnétiques, calculées pour des espaces infiniment petits dans le sens physique de ces mots, c'est-à dire des espaces dont les dimensions, quoique très petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière du spectre visible, sont très grandes en comparaison des dimensions moléculaires.

En dehors des électrons nous avons partout les équations:

$$Rot\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\mathfrak{C}, \qquad Rot\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}, \qquad \mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{E}}, \tag{1}$$

où $\mathfrak{E}$ représente la force électrique, $\mathfrak{H}$ la force magnétique et $\mathfrak{C}$ le courant électrique, tous exprimés en unités de Heaviside.

Pour l'intérieur des électrons ces équations doivent être remplacées par:

$$Rot\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\mathfrak{C}, \quad Rot\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}, \quad \mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{E}} + \rho\mathfrak{v}, \quad Div\,\mathfrak{E} = \rho, \tag{2}$$

où ρ représente la densité de volume de la charge, et $\mathfrak{v}$ la vitesse de cette charge. Nous pouvons du reste appliquer les équations (2) à tout l'espace, puisqu'en dehors des électrons on a $\rho = 0$.

En faisant usage de propriétés connues et en désignant les valeurs moyennes par un trait au-dessus de la lettre, on trouve:

$$Rot\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\mathfrak{C}, \quad Rot\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}, \quad \mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{E}} + \rho\mathfrak{v}, \quad Div\,\mathfrak{E} = \rho. \tag{3}$$

Considérons maintenant de plus près les valeurs moyennes ρ et $\rho\mathfrak{v}$, et introduisons à cet effet pour chaque électron le vecteur:

$$\mathfrak{p} = \varepsilon\mathfrak{r}, \tag{4}$$

[1]) Pour ceux qui désireraient plus de développements, je renvoie a ma thèse de doctorat:

Beschouwingen over de lichtvoortplanting in dispergeerende middenstoffen, Leyden, 1905.

où ε représente la charge de l'électron et $\mathfrak{r}$ son écartement de la position d'équilibre. Pour une molécule qui ne contient qu' un seul électron négatif, ce vecteur $\mathfrak{p}$ est ce qu'on appelle le moment électrique. Dans le cas plus général d'une particule contenant plusieurs électrons, le moment est déterminé par

$$\mathfrak{p} = \Sigma\, \varepsilon \mathfrak{r}, \tag{4'}$$

où il faut étendre la sommation à tous les électrons de la particule, positifs tant que négatifs, ε étant positif pour les premiers et négatif pour les seconds, et $\mathfrak{r}$ désignant la distance d'un électron à une origine arbitraire. Une formule analogue s' applique au cas d'une charge distribuée arbitrairement d'une manière continue dans l'espace occupé par la molécule. Dans ce cas, on aura

$$\mathfrak{p} = \int \rho\, \mathfrak{r}\, d\tau', \tag{4''}$$

$d\tau'$ désignant un élément de volume de la particule et l'intégration étant étendue à toute la particule.

Nous tirons de (4)

$$\dot{\mathfrak{p}} = \varepsilon\, \mathfrak{v};$$

de même de (4')

$$\dot{\mathfrak{p}} = \Sigma\, \varepsilon\, \mathfrak{v},$$

et de (4'')

$$\dot{\mathfrak{p}} = \int \rho\, \mathfrak{v}\, d\tau'.$$

Donc, dans tous les cas nous trouvons pour la valeur moyenne $\rho\mathfrak{v}$, prise pour un espace T infiniment petit dans le sens physique:

$$\rho\mathfrak{v} = \frac{1}{T}\, \Sigma\, \dot{\mathfrak{p}}, \tag{5}$$

où la somme est étendue à toutes les particules de l'espace T.

Introduisons encore le vecteur $\mathfrak{P}$ défini par l'équation

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{T}\, \Sigma\, \mathfrak{p}, \tag{6}$$

où le signe Σ a la même signification que dans (5). Nous appellerons ce vecteur le moment électrique par unité de volume. Nous pouvons

le trouver aussi en multipliant par N, c. à d. par le nombre de particules par unité de volume, la valeur moyenne de $\mathfrak{p}$ pour les particules de l'espace T. Il résulte de (5) et (6)

$$\overline{\rho \mathfrak{v}} = \dot{\mathfrak{P}},$$

et la dernière des équations (3) devient:

$$\mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{E}} + \dot{\mathfrak{P}},$$

ou bien, si l'on pose:

$$\mathfrak{E} + \mathfrak{P} = \mathfrak{D}. \tag{7}$$

$$\mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{D}}. \tag{8}$$

De plus, on peut démontrer la relation:

$$\rho = - Div\, \mathfrak{P},$$

et on trouve qu'en vertu de (7) et (3)

$$Div\, \mathfrak{D} = 0.$$

On voit que le vecteur $\mathfrak{D}$ joue un rôle tout à fait analogue à celui du déplacement diélectrique dans les équations ordinaires de Maxwell.

Notre système d'équations devient maintenant:

$$Rot\, \overline{\mathfrak{H}} = \frac{1}{c}\mathfrak{C}, \quad Rot\, \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}}, \quad \mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{D}}, \quad Div\, \mathfrak{D} = 0, \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}. \tag{10}$$

§ 2. *Equation différentielle pour le moment* $\mathfrak{P}$.

Pour trouver la relation entre $\mathfrak{P}$ et les autres vecteurs, nous nous servirons des équations du mouvement des électrons négatifs. Si l'on désigne par ξ, η, ζ les composantes du déplacement, nos hypothèses conduisent à la formule:

$$m\ddot{\xi} = -\beta\dot{\xi} - \alpha\xi + \varepsilon\mathfrak{E}_x, \tag{11}$$

et à deux autres de la même forme pour les autres composantes.

Dans ces équations, m, β et α sont des constantes positives, et il faut prendre pour $\mathfrak{E}$ la force électrique telle qu'elle serait en l'absence

de la particule elle-même. En effet, dans les autres termes de l'équation on a déjà tenu compte des forces exercées sur l'électron par le reste de la particule dont elle fait partie.

Puis nous trouvons facilement

$$\mathfrak{p}_x = \varepsilon \xi, \text{ etc.}, \tag{12}$$

de sorte que les équations du mouvement prennent la forme:

$$m \ddot{\mathfrak{p}}_x + \beta \dot{\mathfrak{p}}_x + \alpha \mathfrak{p}_x = \varepsilon^2 \mathfrak{E}_x, \text{ etc.} \tag{13}$$

Les coefficients m, β, α et ε peuvent avoir des valeurs inégales pour les différents électrons contenus dans une même molécule, mais les mêmes valeurs reviendront pour ceux de toute autre molécule. Nous pouvons donc diviser les électrons en groupes, tels que pour tous les électrons du même groupe m, β, α et ε ont les mêmes valeurs. Pour les substances dont le spectre offre des raies nombreuses, il sera nécessaire d'imaginer un grand nombre de ces groupes. Nous admettrons pourtant que dans l'espace T il se trouve un grand nombre d'électrons de chaque groupe.

Dans ces conditions, nous considérerons le vecteur $\mathfrak{P}$ comme la résultante d'un certain nombre de vecteurs $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{P}_2$ etc., correspondant chacun à un des groupes d'électrons. De même, nous distinguerons par des indices les valeurs de m, β, α, ε et $\mathfrak{p}$ pour les différents groupes et celles de N, le nombre d'électrons par unité de volume. Ce nombre n'est pas nécessairement le même pour tous les groupes, bien que ce soit là l'hypothèse la plus naturelle et la plus simple.

D'après ce qui vient d'être dit, on a pour les électrons du premier groupe les équations:

$$m_1 \ddot{\mathfrak{p}}_{1x} + \beta_1 \dot{\mathfrak{p}}_{1x} + \alpha_1 \mathfrak{p}_{1x} = \varepsilon_1{}^2 \mathfrak{E}_x, \text{ etc.} \tag{14}$$

Pour en déduire les équations pour les composantes de $\mathfrak{P}_1$, il faut écrire les formules pour tous les électrons du premier groupe dans l'espace T, prendre les valeurs moyennes de tous les termes et puis multiplier par N_1. Le premier membre de l'équation qu'on trouve de cette manière s'obtient directement en remplaçant, dans la formule (14), $\mathfrak{p}_1$ par $\mathfrak{P}_1$. Quant au second membre, on n'obtient pas, comme on pourrait le croire au premier abord, $N_1 \varepsilon_1{}^2 \mathfrak{E}_x$ etc. En effet, $\mathfrak{E}_x$ est la valeur moyenne calculée pour *tous* les points de l'espace T, tandis

qu'ici nous avons affaire à la valeur moyenne de $\mathfrak{E}_x$ aux points à l'intérieur des électrons du premier groupe situés dans l'espace T. Nous la désignerons par $\mathfrak{E}_{x1}$ et nous indiquerons par $\mathfrak{E}_{y1}$, $\mathfrak{E}_{z1}$ les valeurs moyennes correspondantes des autres composantes. Si maintenant nous posons:

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_{x1} - \mathfrak{q}_{1x}, \text{ etc.},$$

nous pouvons déterminer le vecteur $\mathfrak{q}_1$ en considérant de plus près la force électrique en un certain point du milieu. Décrivons autour de ce point une sphère bien petite, mais encore beaucoup plus grande que l'espace T qui nous a servi à calculer les valeurs moyennes. Nous pouvons regarder la force électrique comme la résultante des trois parties suivantes: 1°. la force qui provient des électrons situés au-dedans de la sphère, 2°. celle qui est due aux autres électrons, 3°. celle qui appartient au champ électrique externe, pouvant exister indépendamment des électrons du corps considéré. Les deux dernières parties auront sensiblement les mêmes valeurs en tous les points de l'espace T. Elles ne contribueront donc en rien au vecteur $\mathfrak{q}_1$, et ce dernier dépendra seulement de ce qui se passe dans un espace infiniment petit dans le sens physique autour du point considéré. Remarquons encore qu'on aura $\mathfrak{q}_1 = 0$ si tous les électrons dans cet espace restent dans leurs positions d'équilibre. Les déplacements, et par conséquent les grandeurs $\mathfrak{p}$. $\dot{\mathfrak{p}}$ etc. étant très petits, nous pouvons considérer $\mathfrak{q}_1$ comme une fonction linéaire et homogène de $\mathfrak{p}$, $\dot{\mathfrak{p}}$ etc., ou bien de $\mathfrak{P}$, $\dot{\mathfrak{P}}$ etc. En poussant plus loin cet examen on démontre que ce ne sont que les termes proportionnels à $\mathfrak{P}$ qui ont une valeur sensible. Nous pouvons donc admettre que les composantes de $\mathfrak{q}_1$ sont des fonctions linéaires et homogènes de celles de $\mathfrak{P}$. Du reste, il est clair que dans un milieu isotrope $\mathfrak{q}_{1x}$ ne peut dépendre que de $\mathfrak{P}_x$. Enfin, à cause de la distribution parfaitement irrégulière des électrons, nous pouvons admettre que $\mathfrak{P}_1$ est proportionnel à $\mathfrak{P}$, de sorte qu'on obtient:

$$N_1 \varepsilon_1^{\,2} \mathfrak{q}_{1x} = s_1 \mathfrak{P}_{1x}, \text{ etc.} \tag{15}$$

En fin de compte les équations différentielles pour $\mathfrak{P}_1$ deviennent:

$$m_1 \ddot{\mathfrak{P}}_{1x} + \beta_1 \dot{\mathfrak{P}}_{1x} + (\alpha_1 - s_1) \mathfrak{P}_{1x} = N_1 \varepsilon_1^{\,2} \overline{\mathfrak{E}}_x, \text{ etc.} \tag{16}$$

Les équations pour les autres groupes d'électrons prennent la même forme.

§ 3. *Déduction d'une formule de dispersion.*

Appliquons ces résultats à la propagation d'un faisceau de lumière homogène dont la période vibratoire est p. Nous tirons de (16):

$$\mathfrak{P}_1 = \frac{N_1 \varepsilon_1^2}{m_1 (q_1^2 - p^2) + i \beta_1 p} \mathfrak{E}, \tag{17}$$

où

$$q_1^2 = \frac{\varkappa_1 - s_1}{m_1}.$$

Nous pouvons appeler q_1 la fréquence des vibrations propres au premier groupe d'électrons, cette fréquence différant cependant de celle des vibrations propres à une molécule isolée, à cause de l'action mutuelle des électrons.

Il suit de (17):

$$\mathfrak{P} = \sum_k \frac{N_k \varepsilon_k^2}{m_k (q_k^2 - p^2) + i \beta_k p} \mathfrak{E}, \tag{18}$$

où la somme doit s'étendre à tous les groupes d'électrons. Les coefficients β seront toujours très petits. Quand il ne s'agit pas de fréquences voisines de celles des vibrations propres à un groupe d'électrons, c'est-à-dire tant qu'il ne s'agit pas de la lumière qu'on trouve dans le voisinage immédiat d'une raie spectrale, nous pouvons négliger les termes multipliés par ces coefficients. Posant dans ce cas:

$$\frac{1}{V_p^2} = \frac{1}{c^2} \left\{ 1 + \sum_k \frac{N_k \varepsilon_k^2}{m_k (q_k^2 - p^2)} \right\}, \tag{19}$$

nous tirons de (18) et (19):

$$\frac{1}{V_p^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \Delta \mathfrak{E}, \qquad \frac{1}{V_p^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial t^2} = \Delta \mathfrak{H}. \tag{20}$$

Ces formules montrent que la grandeur V_p n'est autre chose que la vitesse de propagation pour des rayons de fréquence p. Désignant par n l'indice de réfraction correspondant, par λ la longueur d'onde dans l'éther libre, de sorte que $\lambda = \frac{2\pi c}{p}$, et par λ_n la longueur d'onde

dans l'éther libre pour la fréquence q_k ($\lambda_k = \frac{2\pi c}{q_k}$), nous déduisons de (19) la formule de dispersion:

$$n^2 = 1 + \sum_k \left\{ \frac{N_k \varepsilon_k^2}{4\pi^2 c^2 m_k} \frac{\lambda_k^2}{1 - \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2}} \right\}. \tag{21}$$

Dans bien des cas nous obtenons des résultats satisfaisants en n'admettant que deux groupes d'électrons, la fréquence des vibrations propres à l'un de ces groupes correspondant à un point de l'infra-rouge du spectre, celle des vibrations propres à l'autre à un point de l'ultra-violet. Nous trouvons alors:

$$n^2 = 1 + \frac{N_1 \varepsilon_1^2}{4\pi^2 c^2 m_1} \frac{\lambda_1^2}{1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^2} + \frac{N_2 \varepsilon_2^2}{4\pi^2 c^2 m_2} \frac{\lambda_2^2}{1 - \left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right)^2}, \tag{21'}$$

formule que nous pouvons mettre sous la forme bien connue:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}, \tag{22}$$

en posant:

$$\left.\begin{aligned} b^2 &= 1 + \frac{N_1 \varepsilon_1^2 \lambda_1^2}{4\pi^2 c^2 m_1} + \frac{N_2 \varepsilon_2^2 \lambda_2^2}{4\pi^2 c^2 m_2}, \\ M_1 &= \frac{N_1 \varepsilon_1^2 \lambda_1^4}{4\pi^2 c^2 m_1}, \quad M_2 = \frac{N_2 \varepsilon_2^2 \lambda_2^4}{4\pi^2 c^2 m_2}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

§ 4. *Comparaison avec les observations.*

Les grandeurs λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'onde dans l'éther libre de la lumière la plus absorbée. En effet, à mesure que λ se rapproche de λ_k, et par conséquent p de q_k, l'influence du terme de la formule (18) qui contient $i\beta_k$, et qui indique une absorption, se fait de plus en plus sentir.

MM. Rubens et Nichols ont déterminé pour quelques substances la longueur d'onde des rayons du spectre infra-rouge qui sont les plus absorbés. Ils isolèrent ces rayons en se servant de la propriété, que ce sont précisément ceux qui sont réfléchis avec la plus grande intensité. Après quatre ou cinq réflexions successives sur la substance examinée,

on obtient un faisceau dans lequel tous les rayons d'une longueur d'onde différente de celle des rayons les plus absorbés sont devenus insensibles. A l'aide de ces déterminations MM. Rubens et Nichols ont calculé les constantes dans la formule (22).

Pour le sel gemme ces constantes sont:

$$b^2 = 5{,}1790, \quad \lambda_1{}^2 = 0{,}016210.10^{-8}, \quad \lambda_2{}^2 = 3149{,}3.10^{-8},$$
$$M_1 = 0{,}018496.10^{-8}, \quad M_2 = 8977{,}0.10^{-8},$$

les longueurs d'onde étant exprimées en centimètres.

Le tableau suivant contient les valeurs de l'indice de réfraction, calculées avec ces constantes.

$\lambda . 10^7$	n (calculé)	n (observé)	différence
434	1,5606	1,5607	— 1
589	1,5441	1,5441	0
8670	1,5030	1,5030	0
20570	1,3735	1,3735	0
22300	1,3403	1,340	—

Pour la sylvine on a:

$$b^2 = 4{,}5531, \quad \lambda_1{}^2 = 0{,}02394 . 10^{-8}, \quad \lambda_2{}^2 = 4517{,}1 . 10^{-8},$$
$$M_1 = 0{,}0150 . 10^{-8}, \quad M_2 = 1074{,}7 . 10^{-8},$$

ce qui donne:

$\lambda . 10^7$	n (calculé)	n (observé)	différence
434	1,5048	1,5048	0
589	1,4899	1,4900	— 1
7080	1,4653	1,4653	0
20600	1,3882	1,3882	0
22500	1,3638	1,369	—

Nous pouvons encore ajouter les nombres suivants pour la fluorine, empruntés aux calculs de M. Paschen sur les formules de dispersion:

$$b^2 = 6{,}0910, \quad \lambda_1{}^2 = 0{,}008884 . 10^{-8}, \quad \lambda_2{}^2 = 1258{,}5 . 10^{-8},$$
$$M_2 = 0{,}0061209 . 10^{-8}, \quad M_2 = 5099{,}1 . 10^{-8}.$$

Les formules (23) nous permettent maintenant de calculer les grandeurs

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{N_1 \varepsilon_1{}^2}{m_1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{N_2 \varepsilon_2{}^2}{m_2}.$$

Je trouve ainsi, pour le sel gemme [1]):

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N_1\varepsilon_1^2}{m_1} = 7{,}00 \,.\, 10^9 \; (\lambda_1^2 = 0{,}01621 \,.\, 10^{-8}),$$

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N_2\varepsilon_2^2}{m_2} = 9{,}05 \,.\, 10^4 \; (\lambda_2^2 = 3149{,}3 \,.\, 10^{-8});$$

pour la sylvine:

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N_1\varepsilon_1^2}{m_1} = 2{,}74 \,.\, 10^9 \; (\lambda_1^2 = 0{,}02394 \,.\, 10^{-8}),$$

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N_2\varepsilon_2^2}{m_2} = 5{,}27 \,.\, 10^4 \; (\lambda_2^2 = 4517{,}1 \,.\, 10^{-8};$$

et pour la fluorine:

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N_1\varepsilon_1^2}{m_1} = 7{,}76 \,.\, 10^9 \; (\lambda_1^2 = 0{,}008884 \,.\, 10^{-8}),$$

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N_2\varepsilon_2^2}{m_2} = 32{,}2 \,.\, 10^4 \; (\lambda_2^2 = 1258{,}47 \,.\, 10^{-8}).$$

On voit que la valeur de $\frac{N\varepsilon^2}{m}$ est toujours considérablement plus élevée pour les électrons dont la période des vibrations propres correspond au spectre ultra-violet que pour ceux dont la fréquence correspond au spectre infra-rouge. En outre, elle semble augmenter régulièrement à mesure que la fréquence des vibrations propres s'élève. Quant aux quantités N_1 et N_2, nous avons déjà remarqué qu'il est le plus naturel de les considérer comme égales entre elles. Il faut donc attribuer les différences dont il s'agit à l'expression $\frac{\varepsilon^2}{m}$.

Ce résultat ne s'accorde pas avec l'idée générale, qui consiste à regarder la charge d'un électron comme une quantité élémentaire d'électricité et à considérer tous les électrons, du moins tous les électrons négatifs,

[1]) L'unité de quantité d'électricité dont nous nous servons ici est égale à $\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \times$ l'unité électrostatique ordinaire.

comme égaux entre eux, à moins qu'on ne suppose les électrons, dont il s'agit ici, liés à des masses matérielles différentes [1]).

Les différences entre les résultats que nous venons de trouver pour les différents électrons sont en effet très grandes. Aussi pourrait-on, pour expliquer ces différences, supposer que les fréquences correspondant à l'infra-rouge sont dues aux électrons positifs, dont la masse est, comme l'indiquent plusieurs phénomènes, du même ordre de grandeur que celle d'un atome. C'est sur cette hypothèse que DRUDE a fondé les considérations sur lesquelles je reviendrai à la fin de ce travail.

§ 5. *Dispersion dans la vapeur de sodium.*

On pourrait peut-être mieux juger de ces questions, si l'on pouvait combiner les résultats déduits des phénomènes de la dispersion avec les valeurs de $\frac{\varepsilon}{m}$ fournies par le phénomène de ZEEMAN. Seulement, on ne peut pas faire des observations sur ce phénomène avec les substances solides auxquelles se rapportent les résultats du § précédent. Il faudra donc avoir recours aux expériences faites avec des corps gazeux, p. e. avec la vapeur de sodium. Pour les électrons de cette substance, le phénomène de ZEEMAN conduit à la valeur $\frac{\varepsilon}{m} = 17.10^{17}$. D'un autre côté, M. WOOD a fait des expériences sur la dispersion dans la vapeur du sodium [2]).

J'ai essayé de diverses manières de déduire de ces observations les constantes de la formule de dispersion. Je m'étendrai un peu longuement sur ces calculs, parce qu'ils nous permettent de juger de la valeur qu'on peut attacher aux formules de dispersion.

La vapeur de sodium dont il est question ici a, outre les deux raies D_1 et D_2, une raie dans la partie ultra-violette du spectre, laquelle cependant est sans influence sensible sur les indices de réfraction dans le spectre visible. Traitant les raies D comme une seule bande d'absorption, avec une longueur d'onde $\lambda_1 = 589{,}3 . 10^{-7}$, intermédiaire entre

[1]) Nous devons cependant faire observer que dans ces conditions il faudrait abandonner l'idée que toute masse pourrait être considérée comme masse électromagnétique.

[2]) R. W. WOOD. On the Dispersion of Sodium Vapour, *Phil. Mag.*, VI, tome 8, pag. 293.

les valeurs pour les deux raies, M. Wood met la formule de dispersion sous la forme :

$$n^2 = 1 + \frac{m\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

où

$$m = 0{,}000055,$$

ce qui correspond dans notre manière d'écrire la formule à

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}, \tag{24}$$

où

$$b^2 = 1{,}000055 \quad \text{et} \quad M_1 = 0{,}00001910 \,.\, 10^{-8}.$$

La valeur donnée de m est la moyenne de celles trouvées pour

$$\lambda = 546 \,.\, 10^{-7} \qquad n = 0{,}999829 \qquad m = 0{,}000056$$

et

$$\lambda = 585 \,.\, 10^{-7} \qquad n = 0{,}998172 \qquad m = 0{,}000054.$$

Au moyen de ces nombres on peut dresser le tableau suivant :

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	Différence
750,0	1,000072	1,000117	— 45
631,0	1,000215	1,000197	+ 18
620,0	1,000259	1,000291	— 32
613,7	1,000353	1,000335	+ 18
605,5	1,000521	1,000523	— 2
601,3	1,000746	1,000658	+ 98
585,0	0,998137	0,998172	— 35
584,3	0,998398	0,998492	— 94
582,7	0,998791	0,998862	— 71
580,7	0,998998	0,999093	— 95
575,0	0,999454	0,999505	— 51
570,0	0,999601	0,999599	+ 2
546,0	0,999828	0,999829	— 1
540,0	0,999856	0,999848	+ 8
530,0	0,999883	0,999880	+ 3
450,0	0,999962	0,999951	+ 11

On voit que la formule s'accorde assez bien avec les observations. Seulement, à mesure qu'on s'approche du maximum d'absorption, qui

est indiqué par le trait horizontal dans le tableau, les différences entre les valeurs observées et calculées augmentent, peut-être à cause des termes contenant $\beta\mu$ (dans la formule 18). Pour les longueurs d'onde dans le voisinage immédiat des raies D. M. Wood donne la troisième colonne du tableau suivant:

$\lambda.10^7$	n (observé)	n (calculé par la formule (24))	n (calculé par la formule (25))
588,84	0,9443	0,9450	0,9443
588,66	0,9770	0,9750	0,9773
588,5	0,9860	0,9830	0,9860
588,2	0,9908	0,9890	0,9913
587,5	0,9954	0,9958	0,9954

Il faut remarquer qu'ici les valeurs de la deuxième colonne n'ont pas été observées directement. En effet, ces valeurs se rapportent, comme celles du premier tableau, à la vapeur très dense qu'on obtient en portant à la température de 640° un tube vide contenant un petit morceau de sodium; or, dans cette vapeur, la lumière des longueurs d'onde du second tableau est trop fortement absorbée pour permettre l'observation. Les indices de réfraction, réunis dans ce tableau, ont été déduits par le calcul des indices mesurés pour une vapeur moins dense.

La valeur trouvée pour la constante M_1 donne $\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N\varepsilon^2}{m} = 1{,}083.10^4$, ce qu'on peut combiner maintenant avec la valeur $\frac{\varepsilon}{m} = 17.10^{17}$, tirée du phénomène de Zeeman. Cependant, comme les expressions contiennent trois grandeurs inconnues, il est nécessaire de faire intervenir une troisième donnée. Or, nous pouvons emprunter aux expériences de M. J. J. Thomson [1]) la valeur de ε, $\varepsilon = 12.10^{-10}$, ce qui donne $m = 7.10^{-26}$, $N = 1{,}9.10^{17}$. Le nombre qu'on trouve de cette manière pour N est beaucoup plus petit que celui qu'on tire des considérations de M. v. d. Waals. Ainsi pour l'air sous la pression ordinaire et à la température de 0°, ce dernier nombre est $N = 10^{20}$. Pour expliquer ce résultat, on peut admettre qu'il n'y a qu'une très petite partie des

[1]) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through gases, ch. VI, pag. 129.

atomes de sodium qui prennent part à l'absorption [1]); mais il se peut aussi que, par suite de quelque défaut dans les hypothèses, les constantes de la formule de dispersion n'aient pas exactement la signification que leur assigne la théorie que j'ai exposée.

La théorie nous fait penser qu'on obtiendra une meilleure formule de dispersion en employant deux termes correspondant aux deux raies *D*. Aussi M. Wood espère-t-il pouvoir représenter ainsi les indices de réfraction pour les longueurs d'onde, voisines de celles des raies. Remarquons à ce propos que, dans le voisinage des raies, l'absorption devra se faire sentir et qu' ainsi la formule, qui ne tient pas compte de ce phénomène, doit devenir inexacte. Quoi qu'il en soit, si l'on détermine les constantes de la formule:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - 589{,}61^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - 589{,}02^2} \tag{25}$$

de telle manière qu'elle donne pour trois des valeurs de λ du second tableau la valeur observée de n, on pourra s'attendre à de petites différences dans les valeurs de n pour les longueurs d'onde voisines. Cependant, cela ne prouve rien pour la valeur théorique de la formule. La fonction n n'est pas tellement irrégulière qu'elle ne puisse être convenablement représentée, dans cette petite partie du spectre, par une formule à trois constantes. Pour qu'une telle formule ait une valeur théorique, il faudrait qu'elle s'applique aussi aux valeurs des variables plus ou moins éloignées de celles qui ont servi au calcul des constantes. Il est clair que la formule à trois constantes comprend comme un cas particulier la formule (24); en effet elle se transforme en cette dernière si pour b^2 et M_1 on prend les valeurs (24) et pour M_2 la valeur 0. Or, en appliquant le calcul des erreurs, on voit qu'on pourra toujours obtenir un système de valeurs des trois constantes qui fournit une concordance meilleure. Mais, si la théorie est bien fondée, la formule (25) doit être bien supérieure à (24).

L'exemple en question est très propre à illustrer ce que je viens de dire. D'abord, j'ai calculé les constantes M_1, M_2 et b^2 de telle manière que la formule (25) représente exactement les valeurs de l'indice de réfraction pour $\lambda = 588{,}84.10^{-7}$, $\lambda = 588{,}5.10^{-7}$ et $\lambda = 587{,}5.10^{-7}$.

[1]) H. A. Lorentz, De absorptie- en emissiebanden van gasvormige lichamen, *Versl. Kon. Akad. v. Wet.*, Dec. 1905.

Pour toutes ces valeurs l'influence de l'absorption est perceptible, et pourtant, comme on le voit d'après le tableau de la page 329, je trouve dans le voisinage immédiat des raies D un meilleur accord avec les observations qu'on ne le trouve à l'aide de la formule (24).

Mais il est bien évident que cet accord est dû uniquement au grand nombre (3) de constantes et à la petitesse de l'intervalle auquel nous avons appliqué la formule. Dès qu'on s'éloigne de cet intervalle, les écarts deviennent considérables. Les valeurs des constantes étant:

$$b^2 = 0{,}9924 \quad M_1 = -\,0{,}00003768.10^{-8} \quad M_2 = 0{,}00003002.10^{-8},$$

on trouverait pour les grandes longueurs d'onde $n^2 < b^2$ et pour les petites $n^2 > b^2$, tandis que selon les observations c'est le contraire qui doit avoir lieu. En outre il faut remarquer qu'une valeur négative de M_1 s'oppose aux hypothèses des §§ 1—3.

Il importe encore d'essayer de représenter les indices pour le spectre entier, en calculant les constantes M_1, M_2 et b^2 au moyen de trois observations relatives à des longueurs d'onde correspondant à des points où l'absorption n'a pas d'influence sensible sur la vitesse de propagation. A cet effet j'ai déterminé les coefficients M_1 et M_2 en me servant des valeurs observées de l'indice de réfraction pour $\lambda = 631{,}0.10^{-7}$, $\lambda = 601{,}3.10^{-7}$ et $\lambda = 540{,}0.10^{-7}$, et puis j'ai calculé b^2 de telle sorte que l'erreur moyenne fût nulle. Avec les valeurs ainsi trouvées:

$$b^2 = 1{,}000086 \quad M_1 = 0{,}000005156.10^{-8} \quad M_2 = 0{,}00001342 4.10^{-8},$$

j'ai calculé les indices contenus dans le tableau suivant:

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	Différence
750,0	1,000086	1,000117	— 31
631,0	1,000225	1,000197	+ 28
620,0	1,000292	1,000291	+ 1
613,7	1,000358	1,000335	+ 23
605,5	1,000519	1,000523	— 4
601,3	1,000686	1,000658	+ 28
585,0	0,998137	0,998172	— 35
584,3	0,998412	0,998492	— 80
582,7	0,998815	0,998862	— 47
580,7	0,999105	0,999093	+ 12
575,0	0,999480	0,999505	— 25

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	Différence
570,0	0,999625	0,999599	+ 26
546,0	0,999854	0,999829	+ 25
540,0	0,999876	0,999848	+ 28
530,0	0,999903	0,999880	+ 23
450,0	0,999979	0,999951	+ 28.

On voit que l'accord est ici un peu meilleur que dans le tableau de la page 328, mais cela ne suffit pas pour prouver la supériorité de la formule (25). Ajoutons cependant que la circonstance que les écarts ne sont pas beaucoup moindres que dans le premier tableau ne prouve rien non plus contre la théorie. En effet, tant que la longueur d'onde n'est pas voisine de 589.10^{-7}, les dénominateurs des deux derniers termes de (25) sont presque égaux, de sorte qu'on peut additionner en prenant la somme des numérateurs et en prenant pour dénominateur une valeur moyenne. Nous retombons alors sur la formule (24). Ce n'est que dans le voisinage de la longueur d'onde des raies D que la différence des dénominateurs est considérable par rapport à leurs valeurs elles-mêmes; c'est donc ici que la formule (25) devrait être beaucoup meilleure que (24), s'il n'y avait pas d'absorption. Mais dans cette partie du spectre la formule (25) donne:

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	différence
588.84	0,9646	0,9443	+ 203
588,66	0,9821	0,9770	+ 51
588,5	0,9871	0,9860	+ 11
588,2	0,9907	0,9908	— 1
587,5	0,9953	0,9954	— 1

Les différences dans les premières lignes de ce tableau sont très grandes. De plus les écarts sont de signes contraires à ceux qui devraient exister parce qu'on a négligé l'absorption. En effet, de la formule (18) on déduit, en tenant compte des termes contenant β, que n^2 doit être égal à la partie réelle de

$$1 + \Sigma \left\{ \frac{N_k \varepsilon_k^2}{4\pi^2 c^2 m_k} \frac{\lambda_k^2}{1 - \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2} + i \frac{\beta_k}{2\pi c m} \frac{\lambda_k^2}{\lambda}} \right\},$$

ce qui donne, au lieu de la formule (21′),

$$n^2 = 1 - \frac{N_1 \varepsilon_1^2}{4\pi^2 c^2 m_1} \frac{\lambda_1^2}{\left(\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2} - 1\right) + \frac{\beta^2 \lambda_1^4}{4\pi^2 c^2 m^2 (\lambda_1^2 - \lambda^2)}} -$$

$$- \frac{N_2 \varepsilon_2^2}{4\pi^2 c^2 m_2} \frac{\lambda_2^2}{\left(\frac{\lambda_2^2}{\lambda^2} - 1\right) + \frac{\beta^2 \lambda_2^4}{4\pi^2 c^2 m^2 (\lambda_2^2 - \lambda^2)}},$$

formule trop compliquée pour être pratique. On voit cependant, puisque pour tous les termes du tableau ci-dessus $\lambda^2 < \lambda_1^2$ et λ_2^2, qu'elle diffère de (21′) seulement par les dénominateurs des deux derniers termes, qui dans (21′) sont tous les deux plus petits, de sorte que ces termes sont plus grands et que la formule (21′), qu'on obtient en négligeant l'absorption, donne pour n^2 des valeurs plus petites que celles qu'on obtiendrait en tenant compte de l'absorption.

Remarquons encore que les nombres trouvés pour M_1 et M_2 conduisent à des valeurs de $\frac{N_1 \varepsilon_1^2}{m_1}$ et $\frac{N_2 \varepsilon_2^2}{m_2}$ qui sont du même ordre de grandeur que celle que nous avons calculée à la page 329. Cependant, l'une de ces valeurs est presque le triple de l'autre. Il serait bien étrange que pour les deux groupes d'électrons correspondant aux deux raies D, dont les périodes des vibrations propres sont presque égales, les valeurs de $\frac{N\varepsilon^2}{m}$ fussent à ce point différentes.

§ 6. *Hypothèses modifiées.*

En somme, les considérations précédentes me semblent montrer que la formule (22), qui en général représente d'une manière satisfaisante la relation entre la longueur d'onde et l'indice de réfraction, est en défaut dans certains cas [1]), et notamment que la signification des constantes doit être différente de celle indiquée par la théorie.

Il faudra donc modifier les hypothèses, et je crois que c'est surtout la quatrième qui doit être corrigée. Dans les considérations que je me permets de faire suivre maintenant, je me bornerai à une modification qui conduit à la formule déjà trouvée, avec un changement dans la signifi-

[1]) En particulier peut être quand on a deux raies spectrales très voisines.

cation des constantes, mais qui laisse place à la possibilité d'obtenir pour certains cas, au lieu de la formule (22), une autre plus compliquée, qu'on ne saurait trouver avec les hypothèses simples dont nous nous sommes servis d'abord. Du reste, je ne m'occuperai pas, dans ce travail, de ces équations d'une forme nouvelle.

Nous allons regarder une molécule comme un seul système à (au moins) autant de degrés de liberté qu'il y a de raies dans le spectre de la substance considérée, et dont les modes de mouvement normaux [1]) correspondent à ces raies spectrales. Cette hypothèse est beaucoup plus générale que celle du § 1. En effet, on n'a même pas besoin ici de parler d'électrons distincts. On pourrait fort bien imaginer une charge distribuée d'une manière quelconque dans la molécule. Cependant, pour fixer les idées, et aussi pour ne pas trop m'éloigner des hypothèses généralement admises, je m'en tiendrai, au moins en ce qui concerne la charge négative, aux électrons distincts. A la vérité, cela n'a aucune influence sur les formules du § suivant.

Signalons encore un avantage de la nouvelle hypothèse. C'est qu'elle pourra peut-être nous donner une explication des régularités qu'on a observées dans la structure des spectres, régularités qui doivent rester inexpliquées, si l'on suppose que les mouvements qui donnent lieu aux diverses raies spectrales sont entièrement indépendants les uns des autres.

D'autres considérations nous conduisent également à l'hypothèse que les particules vibrantes sont des systèmes matériels compliqués. On n'a qu' à songer p. e. à la théorie du phénomène de ZEEMAN sous ses formes les plus compliquées [2]).

§ 7. *Déduction de la formule de dispersion dans la nouvelle hypothèse.*

Il n'y a rien à changer aux considérations du § 1 et le problème revient donc à rechercher la relation entre les vecteurs qui déterminent le champ électromagnétique et le vecteur $\mathfrak{P}$. (Il est évident que ce dernier se rapporte maintenant à la molécule totale; il devra donc être calculé à l'aide d'une des formules (4′) ou (4″) et (6)). Il faut à cet effet trouver les équations du mouvement de la molécule.

[1]) Voir RAYLEIGH, Theory of Sound, I, Ch. IV.

[2]) H. A. LORENTZ, Beschouwingen over den invloed van een magnetisch veld op de uitstraling van het licht. *Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amst.*, tome VII, page 113.

Nous déterminerons la position de la molécule par n coordonnées générales ξ_1, $\xi_2 \ldots \xi_n$, qui sont toutes nulles dans la position d'équilibre et qui ont toujours des valeurs très petites. Les équations du mouvement sont alors:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\xi}_1}\right) + \frac{\partial F}{\partial \dot{\xi}_1} + \frac{\partial U}{\partial \xi} = X_1, \text{ etc.,} \tag{26}$$

où T est une fonction homogène des grandeurs $\dot{\xi}_1$, du second degré et à coefficients constants. On peut admettre la même chose de F, et considérer U comme une fonction semblable des ξ.

Je commence par négliger la résistance qui s'oppose au mouvement, et qui est représentée par le terme $\frac{\partial F}{\partial \dot{\xi}_1}$.

D'après un théorème bien connu, on peut choisir un système de coordonnées ξ tel que T ne contienne que les carrés des $\dot{\xi}$, et U les carrés des ξ. Les grandeurs ainsi déterminées sont appelées coordonnées normales. La propriété caractéristique [1]) de ces coordonnées, c'est que chacune d'elles définit un mode de mouvement qui peut exister indépendamment de tous les autres. Nous admettrons que l'influence mutuelle des diverses molécules n'est pas telle qu'elle affecte cette propriété des coordonnées ξ.

La grandeur T représente la force vive du système. Nous pouvons l'exprimer par

$$T = \frac{1}{2} m_1 \dot{\xi}_1^{\,2} + \frac{1}{2} m_2 \dot{\xi}_2^{\,2} + \ldots\ldots + \frac{1}{2} m_n \dot{\xi}_n^{\,2}, \tag{27a}$$

et de même nous avons pour U, l'énergie potentielle,

$$U = \frac{1}{2} \varkappa_1 \xi_1^{\,2} + \frac{1}{2} \varkappa_2 \xi_2^{\,2} + \ldots\ldots + \frac{1}{2} \varkappa_n \xi_n^{\,2}. \tag{27b}$$

Quant à la grandeur X_1, la première composante de la force, elle est déterminée par le champ électrique, et en admettant que la force électrique $\mathfrak{E}$ ne varie pas sensiblement d'un point de la molécule à un autre, nous trouvons facilement, en partant de l'expression de X_1 en

---

[1]) Voir RAYLEIGH, Theory of Sound, I, Ch. IV.

fonction des coordonnées ordinaires des éléments de la molécule, que cette composante est de la forme:

$$X_1 = \varepsilon_{1x}\mathfrak{E}_x + \varepsilon_{1y}\mathfrak{E}_y + \varepsilon_{1z}\mathfrak{E}_z. \tag{27c}$$

Il y a des formules analogues pour X_2 etc.

Substituant ces expressions dans l'équation (26), nous obtenons:

$$m_1\ddot{\xi}_1 + \alpha_1\xi_1 = \varepsilon_{1x}\mathfrak{E}_x + \varepsilon_{1y}\mathfrak{E}_y + \varepsilon_{1z}\mathfrak{E}_z. \tag{28}$$

Quant aux constantes figurant dans ces équations, nous pouvons facilement les exprimer au moyen des coordonnées ordinaires et des charges des éléments de la molécule. De cette manière on trouve par exemple $\varepsilon_{1x} = \Sigma\,\varepsilon\,\frac{\partial x}{\partial \xi_1}$, mais pour pouvoir préciser la signification physique de ces grandeurs il faudrait faire des hypothèses précises sur la nature du système.

Nous pouvons encore remarquer que les coefficients ε_{1x} etc. dépendent de l'orientation de la molécule par rapport aux axes des coordonnées. De plus ils seront sans doute proportionnels à la charge d'un électron.

Le moment électrique $\mathfrak{p}$ dépend naturellement des ξ, et puisque ces dernières grandeurs sont toujours très petites nous pouvons considérer les composantes de $\mathfrak{p}$ comme des fonctions linéaires des ξ, ne contenant pas de terme constant, parce que, dans la position d'équilibre, $\mathfrak{p} = 0$. Il est facile de calculer les coefficients et nous trouvons:

$$\mathfrak{p}_x = \varepsilon_{1x}\xi_1 + \varepsilon_{2x}\xi_2 + \ldots\ldots + \varepsilon_{nx}\xi_n. \tag{27d}$$

Pour déduire maintenant des équations (27) et (28) la relation entre $\mathfrak{P}$ et $\mathfrak{E}$, nous commençons par multiplier les deux membres de (28) par ε_{1x}, puis nous prenons les valeurs moyennes des deux membres pour tous les points à l'intérieur des molécules situées dans un espace T. Alors, par raison d'isotropie, les deux derniers termes disparaissent, et le premier devient $\varepsilon_1{}^2\,\mathfrak{E}_x$, où $\varepsilon_1{}^2$ est une certaine valeur moyenne des $\varepsilon_{1x}{}^2$, qui ne dépend plus de la direction des axes. Quant à $\mathfrak{E}_x$, d'après un raisonnement analogue à celui du § 2, nous pouvons poser $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_x + \mathfrak{q}_{1x}$.

De plus, on a

$$N\varepsilon_1{}^2\mathfrak{q}_{1x} = s_1\varepsilon_{1x}\Xi_1, \text{ etc.}, \tag{29}$$

où

$$\Xi_1 = \frac{1}{\eta} \Sigma \xi_1,$$

de sorte que

$$\mathfrak{P}_x = \varepsilon_{1x} \Xi_1 + \varepsilon_{2x} \Xi_2 + \ldots\ldots + \varepsilon_{nx} \Xi_n.$$

Nous n'avons pas besoin d'introduire dans les formules (29) des termes proportionnels à Ξ_2 etc.; cela résulte de la propriété que nous avons supposée pour les ξ.

Enfin, nous trouvons pour la fréquence p:

$$\mathfrak{P}_x = N \sum_k \frac{\varepsilon_k^{\,2}}{m_k (q_k^{\,2} - p^2)} \mathfrak{E}_x, \text{ etc.}, \tag{30}$$

où nous avons encore posé

$$\frac{\varkappa_k - s_k}{m_k} = q_k^{\,2}.$$

Les formules (30) étant analogues à (18), nous retrouvons sans peine la formule de dispersion (22). Seulement, les coefficients dans cette équation auront une signification un peu différente.

Si l'on veut tenir compte de l'absorption, les formules deviennent plus compliquées, parce qu'en général nous ne pouvons pas réduire simultanément les trois fonctions U, T et F à la forme canonique (27). Par conséquent, chaque équation de mouvement contiendra toutes les coordonnées et sera de la forme:

$$m_1 \ddot{\xi}_1 + b_{11} \dot{\xi}_1 + a_1 \xi_1 + b_{12} \dot{\xi}_2 + b_{13} \dot{\xi}_3 + \ldots\ldots + b_{1n} \dot{\xi}_n = (\varepsilon_1 . \mathfrak{E}), \text{ etc.}$$

Peut-être pourra-t-on, dans la plupart des cas, admettre que le coefficient b_{11} est beaucoup plus grand que b_{12} etc.; on revient alors aux formules du § 3. Le cas de deux raies très voisines me semble être celui où des valeurs différentes de 0 des coefficients b_{12} etc. sont le plus probables.

§ 8. *Théorie de* Drude.

Je reviens enfin au mémoire de Drude [1]), déjà mentionné au commencement de ce travail.

Ce physicien part du principe fondamental dont je me suis servi

[1]) *Ann. d. Phys.*, tome 14, page 677.

moi-même, c'est-à-dire de l'hypothèse qu'il y a dans les corps pondérables des particules chargées d'électricité, et que pour chacune de ces particules il y a une équation de mouvement de la forme (11). Il arrive ainsi également aux conclusions que j'ai communiquées au § 4; il trouve en particulier que l'expression $\frac{N\varepsilon^2}{m}$ est toujours beaucoup plus grande pour les électrons ayant des périodes vibratoires propres correspondant à l'ultra-violet, que pour ceux dont ces périodes correspondent à l'infra-rouge. Pour expliquer ce résultat, DRUDE suppose que les premiers sont les électrons négatifs, qui n'ont qu'une très petite masse, et les seconds les électrons positifs, dont la masse est presque égale à celle de la molécule entière. Du reste, il s'en tient à l'idée que tous les électrons négatifs sont égaux entre eux. Le fait que $N_v \frac{\varepsilon_v^2}{m_v}$ (où l'indice v indique que nous avons affaire aux électrons ayant une fréquence propre correspondant à l'ultra-violet) n'a pas la même valeur pour toutes les substances s'explique alors par les différences entre les N_v pour les diverses substances. Il va de soi que N_v dépend du nombre de molécules par unité de volume, mais il n'est pas nécessairement égal à ce nombre, parce que nous pouvons introduire l'hypothèse que chaque molécule porte un certain nombre d'électrons ayant la fréquence propre en question. Désignant ce nombre par p_v, la densité de la substance considérée par d, le poids moléculaire par M, et la masse d'un atome d'hydrogène par H, nous avons $N_v = p_v \frac{d}{MH}$, et les observations sur la dispersion nous fournissent la valeur de l'expression :

$$\frac{d}{M} p_v \frac{\varepsilon}{m} \frac{\varepsilon}{H}.$$

Or, d et M étant des quantités connues, en prenant pour $\frac{\varepsilon}{H}$ le nombre qu'on trouve pour les ions électrolytiques [1]), nous arrivons à une valeur de :

$$p_v \frac{\varepsilon}{m}.$$

[1]) Ce qui est conforme au résultat des expériences de M. THOMSON, dont nous nous sommes servis à la page 329.

Il faut que p_r soit un nombre entier. DRUDE le choisit chaque fois de telle sorte que $\frac{\varepsilon}{m}$ soit aussi près que possible de la valeur trouvée par M. KAUFMANN pour les rayons cathodiques. Si on exprime ε en unités électromagnétiques, les valeurs qu'on obtient ainsi pour $\frac{\varepsilon}{m}$ sont comprises entre $1{,}5 \,.\, 10^7$ et $1{,}8 \,.\, 10^7$. On voit qu'en effet elles ne diffèrent pas beaucoup entre elles.

DRUDE fait encore remarquer qu'en général le nombre trouvé pour p_r est égal ou inférieur au nombre de valences qui existent dans la molécule entière. Cependant il arrive aussi quelquefois dans ses calculs que p_v est plus grand que ce nombre.

Les électrons positifs sont supposés posséder la masse entière de la molécule ou bien la masse d'ensemble d'un certain groupe de ses atomes constituants. Nous pouvons donc écrire pour leur masse $m_r = HM_r$, où M_r est égal au poids moléculaire, ou bien à la somme des poids atomiques d'une partie des atomes qui forment la molécule. Ensuite, il faut admettre que la charge d'un électron positif neutralise un nombre entier d'électrons négatifs, de sorte qu'on a :

$$\varepsilon_r = v_r \, \varepsilon.$$

Nous avons donc :

$$N_r \frac{\varepsilon_r{}^2}{m_r} = p_r \frac{d}{MH} \frac{v_r{}^2 \varepsilon^2}{M_r H} = \frac{p_r v_r{}^2}{M_r} \frac{d}{M} \left(\frac{\varepsilon}{H}\right)^2,$$

et c'est la valeur de $\frac{p_r v_r{}^2}{M_r}$ qu'on peut maintenant déduire de la formule de dispersion. Par un choix convenable des nombres entiers v_r et p_r, DRUDE réussit dans la plupart des cas à trouver pour M_r une valeur telle qu'elle peut être considérée comme la somme des poids atomiques de quelques-uns des atomes de la molécule. On pourrait maintenant exiger que $p_r v_r = p_v$, mais il y a ici une certaine latitude, parce qu'on peut toujours supposer un certain nombre d'électrons négatifs dont la fréquence est si grande qu'ils sont sans influence sur la dispersion dans le spectre visible. Cette dernière hypothèse est même nécessaire, parce que sans elle on ne peut satisfaire à la formule :

$$b^2 = 1 + \Sigma \frac{M}{\lambda^2},$$

qu'on tire de (23).

La théorie de DRUDE est sans doute très belle, surtout parce qu'elle établit une corrélation entre deux choses aussi différentes que la théorie de la dispersion de la lumière et la doctrine des valences chimiques. Il est vrai que quelquefois les valeurs numériques laissent encore à désirer, mais cela peut être causé par la circonstance qu'on a admis seulement deux sortes de particules vibrantes, c'est à dire qu'on s'est borné à deux termes dans la formule de dispersion.

Cependant il reste toujours de sérieuses difficultés, et cela on peut le dire du reste non seulement de la théorie de DRUDE, mais de toute théorie de la dispersion qui se base sur des hypothèses précises sur la structure des molécules.

La difficulté principale me semble être celle de se représenter des molécules telles qu'elles aient les propriétés supposées. Elles doivent contenir un certain nombre d'électrons négatifs tout à fait égaux entre eux, et qui pourtant soient attirés par des forces différentes vers leur positions d'équilibre. On ne peut se figurer cela, à moins qu'on ne cherche la cause des différences dans les places que ces positions d'équilibre occupent dans la molécule. Il n'y a aucune objection a faire contre cette hypothèse en elle-même, mais il y a des cas où elle peut faire naître des difficultés. Si par exemple une substance a plusieurs raies dans le spectre ultra-violet, il sera nécessaire de considérer plusieurs termes dans la formule de dispersion, et on pourra trouver pour l'un de ces termes par exemple $p_{v_1} = 4$, pour un autre $p_{v_2} = 2$ etc.; il y aura donc quatre électrons ayant la première fréquence, deux ayant la seconde fréquence etc. En ce cas il faudrait se figurer les molécules telles qu'elles contiennent quatre places équivalentes de la première espèce, deux de la seconde etc. Or, surtout pour les molécules à structure chimique simple, il me semble difficile de concevoir cela. Il est vrai que dans les calculs de DRUDE on ne trouve aucun exemple de ce genre, parce qu'en aucun cas DRUDE n'a introduit dans la formule de dispersion plus d'un terme correspondant à des électrons qui ont leur fréquence propre dans l'ultra-violet; mais nous rencontrons une pareille difficulté pour la fluorine $CaFl_2$. DRUDE trouve pour cette substance que pour un groupe d'électrons [1]) $p_v = 4$. Ces électrons doivent selon lui correspondre aux quatre valences qu'on trouve dans la molécule. Deux électrons doivent donc être liés à l'atome Ca et un à chacun

[1]) l. c. page 683.

des atomes *Fl*, et ces quatre électrons doivent être attirés par des forces égales vers leurs positions d'équilibre. Mais il y a encore d'autres électrons négatifs avec une fréquence propre plus grande, et qui sont donc tirés vers leurs positions d'équilibre par une force plus grande. Dans les idées de DRUDE, il faut supposer que ces électrons sont liés aux atomes *Fl* [1]). Il me paraît difficile de concevoir une structure de la molécule $CaFl_2$ telle que les places des électrons liés à l'atome *Ca* et de ceux qui sont attachés aux atomes *Fl* soient équivalentes à cet égard, tandis que dans un même atome *Fl* il y a encore des places différentes entre elles.

La remarque suivante se rattache un peu à ce qui précède. Sans le mentionner expressément, DRUDE introduit dans sa théorie la quatrième des hypothèses que j'ai faites dans mon introduction. Or, pour des électrons négatifs, on pourrait bien imaginer que leur influence mutuelle soit si faible que leurs mouvements puissent être considérés comme indépendants. Mais, si l'on suppose que les électrons positifs se meuvent et avec eux toute la masse de la molécule, il ne sera guère permis de considérer les autres mouvements comme indépendants de celui-là. On ne pourra pas non plus regarder les différentes vibrations propres à la molécule (ou à ses parties) comme indépendantes si la molécule se divise en deux ou plusieurs groupes d'atomes, dont chacun vibre avec un ou plusieurs noyaux positifs. Dans ce cas il est inévitable, à ce qu'il me semble, de revenir aux considérations des §§ 6—7, et la théorie de DRUDE donnera tout au plus une idée approximative de la signification des coefficients dans la formule de dispersion.

Pour ce qui est des observations sur la vapeur de sodium, nous pouvons remarquer que ce qui a eté dit aux §§ 5—6 s'oppose en partie à la formule de dispersion elle-même, qui ne change pas de forme dans la théorie de DRUDE, comme je l'ai déjà fait remarquer.

De plus, si l'on admet cette forme, on trouve à concilier les valeurs des coefficients numériques avec la théorie de DRUDE les mêmes difficultés que nous avons rencontrées aux §§ 5—6. Il faut admettre que dans le cas des raies *D* on a affaire à des électrons négatifs, et on est toujours conduit à une valeur de *N* beaucoup plus petite que celle qui correspond à la densité de la vapeur.

---

[1]) l. c. page 719—724.

LA RÉFRACTION ASTRONOMIQUE,
D'APRÈS UNE DISTRIBUTION DE LA TEMPÉRATURE ATMOSPHÉRIQUE DÉDUITE DE SONDAGES EN BALLON,

PAR

H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

---

1. Les diverses théories relatives à la réfraction de la lumière des corps célestes dans notre atmosphère se fondent sur cette hypothèse, que les couches d'air d'égale densité sont limitées par des surfaces sphériques concentriques, et que leur température, ou bien leur densité, et par conséquent leur pouvoir réfringent, varie d'une façon bien déterminée avec la hauteur.

Les diverses relations entre la température de l'air et la hauteur, servant de base aux diverses théories, ont été choisies de telle façon que 1°. elles ne s'écartent pas trop de la distribution de température dans l'atmosphère, telle qu'on croyait pouvoir l'admettre à l'époque où la théorie fut établie, 2°. que la formule qui s'en déduisait pour la réfraction dans une couche infiniment mince, à une hauteur quelconque, fût convenablement intégrable.

A l'époque où ces diverses théories furent développées, la variation de la température avec la hauteur n'était connue qu'imparfaitement par les résultats de quelques ascensions en ballon et par les observations faites sur quelques montagnes. Mais dans la dernière dixaine d'années le nombre d'expéditions aéronautiques, aussi bien celles emportant des voyageurs que celles emportant uniquement des instruments enregistreurs, s'est considérablement accru, et notre connaissance de la distribution de la température dans l'atmosphère est devenue beaucoup plus exacte et plus étendue. Je me propose d'examiner s'il y a moyen de

déduire des nouvelles données une meilleure théorie de la réfraction, ou d'améliorer les résultats fournis par les théories déjà existantes.

2. Voici quels sont les ouvrages d'où j'ai tiré la température de notre atmosphère à diverses altitudes:

Ergebnisse der Arbeiten am aëronautischen Observatorium Tegel 1900—1902, Band I, II et III.

Travaux de la station Franco-scandinave de sondages aériens à Halde par Teisserenc de Bord. 1902—1903.

Veröffentlichungen der internationalen Kommission für wissenschaftlichen Luftschiffahrt.

A ce dernier ouvrage je n'ai emprunté que les observations depuis décembre 1900 jusqu'à la fin de 1903.

Comme je désirais connaître la distribution de la température jusque dans les régions les plus élevées de l'atmosphère, je n'ai tenu compte, dans mes recherches, que des ascensions qui atteignirent au moins 5000 mètres d'altitude; puis, suivant la recommandation de M. Hergesell, je n'ai pris que les températures observées pendant la montée, parce qu'il est à craindre que pendant la descente il ne se dépose de la vapeur d'eau sur les appareils.

Il est évident que, pour déterminer la grandeur de la correction qui doit être apportée aux résultats des observations astronomiques par suite de la réfraction atmosphérique, c'est surtout pour un ciel *serein* que l'on doit connaître la variation de la température dans les couches d'air successives. En effet, ces températures ne sont pas les mêmes par un temps clair que par un temps couvert, surtout dans les couches voisines de la surface terrestre, parce que le rayonnement du sol par un temps clair abaisse la température de ces couches et produit une distribution de température anormale. Il peut même en résulter que dans les couches inférieures la température s'élève à mesure que l'altitude augmente, au lieu de s'abaisser comme d'ordinaire.

Voilà pourquoi j'ai partagé les expéditions aéronautiques en deux groupes: 1°. par temps couvert, 2°. par ciel serein ou peu nuageux.

En combinant les observations j'ai supposé que sur l'espace d'un kilomètre, dans le sens vertical, la température varie proportionnellement à la hauteur; j'ai déterminé ainsi, à l'instar d'autres auteurs, la variation de température de kilomètre en kilomètre. A cet effet j'ai choisi dans les observations de chaque ascension les déterminations de

température relatives à des hauteurs se rapprochant autant que possible d'un nombre entier de kilomètres, et j'ai déterminé par division la variation de température par kilomètre.

Les différences de hauteur dont je disposais étaient souvent plus petites qu'un kilomètre, surtout aux fortes altitudes; dans ces cas j'attribuais un moindre poids à la variation de température que j'en déduisais. Il est arrivé que des ascensions ont été faites le même jour, peu de temps l'une après l'autre, en une même station ou en des stations voisines, et chacune de ces ascensions faisait connaître la variation de la température aux mêmes altitudes. Dans ces cas j'ai pris la moyenne des résultats ainsi obtenus, mais j'ai conservé pour cette moyenne le poids 1, parce que les écarts de la distribution normale de température ne pouvaient être attribués que pour une petite partie aux erreurs d'observation, et provenaient surtout d'influences météorologiques. Les résultats de ces calculs sont réunis dans les tableaux I, A, B et C.

Tableau I.

Variation de température pour une augmentation d'altitude de 1 km.

(V.T., variation de température par kilomètre; N., nombre d'observations).

A. Ciel serein.

	Hiver		Printemps		Été		Automne		Moyenne	
Kil.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.
0— 1	+ 1,2	10	— 3,6	15	— 2,8	18	+ 0,6	15	— 0,6	58
1— 2	— 4,2	10	— 5,4	15	— 4,3	18	— 3,2	15	— 4,3	58
2— 3	— 5,2	10	— 4,9	15	— 4,4	18	— 4,6	15	— 4,7	58
3— 4	— 5,1	10	5,8	15	— 5,1	18	— 5,3	15	— 5,5	58
4— 5	— 5,3	10	— 6,7	14,3	— 5,9	18	— 5,7	14,9	— 5,9	57,2
5— 6	— 5,6	8,9	— 7,1	13,6	— 6,0	18	— 7,3	13,8	— 6,5	54,3
6— 7	— 5,8	8	— 7,5	12,7	— 6,6	17,3	— 6,7	10,1	— 6,7	48,1
7— 8	— 6,8	7	— 7,8	10,8	— 7,5	14,6	— 8,0	8	— 7,5	40,4
8— 9	— 7,6	5	— 6,4	7,8	— 7,4	13,3	— 8,1	8	— 7,3	34,1
9—10	— 5,9	4	— 4,1	5,7	— 7,2	13	— 6,9	7	— 6,1	29,7
10—11	3,8	2,9	— 2,5	5	— 6,8	10,4	— 6,1	6,8	— 5,4	25,1
11—12	— 6,2	2	— 2,4	2,6	— 5,9	5,2	— 2,0	5,9	— 3,5	15,7
12—13	— 1,6	2	+ 2,0	1	— 1,1	2	— 1,0	4,9	— 0,7	9,9
13—14			+ 7,0	1	+ 1,0	2	— 4,0	1,6	— 0,8	4,6
14—15					+ 0,7	1,6	— 5,1	1	— 1,5	2,6
15—16					+ 0,8	1			+ 0,8	1

Tableau I.

B. Ciel couvert.

	Hiver		Printemps		Été		Automne		Moyenne	
Kil.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.
0— 1	— 1,8	27	— 5,5	33	— 3,7	24	— 3,9	40	— 3,8	124
1— 2	— 3,0	27	— 5,6	32,5	— 5,1	24	— 3,7	40	— 4,3	123,5
2— 3	— 4,5	27	— 4,8	33	— 5,1	24	— 4,3	40	— 4,5	124
3— 4	— 5,8	27	— 5,5	33	— 5,1	23,8	— 5,8	39,5	— 5,6	123,3
4— 5	— 6,8	27	— 6,7	33	— 6,1	23	— 6,1	39	— 6,4	122
5— 6	— 6,9	26	— 6,7	30,7	— 6,7	21,5	— 6,2	36,5	— 6,6	114,7
6— 7	— 6,8	25,4	— 6,7	25	— 6,6	17,7	— 7,3	27,8	— 6,9	95,9
7— 8	— 6,9	19,7	— 7,2	20,3	— 7,2	16,8	— 5,9	21,6	— 6,8	78,4
8— 9	— 6,1	14,2	— 6,0	16,2	— 7,9	14,1	— 7,9	13	— 6,9	57,5
9—10	— 6,2	12,3	— 3,9	12,9	— 8,4	12,1	— 7,5	11,4	— 6,5	48,7
10—11	— 5,4	9,4	— 1,8	9,6	— 5,9	8,1	— 5,4	8,5	— 4,5	35,6
11—12	— 2,5	7,6	+ 1,0	8,3	— 2,1	5,1	— 1,9	6,8	— 1,2	27,8
12—13	— 1,3	5	+ 1,2	6,7	+ 0,2	1,9	— 0,5	4,1	+ 0,1	17,7
13—14	— 0,9	2,7	— 3,9	1			+ 1,7	1,4	— 0,8	5,1
14—15	+ 1,9	1,9	— 3,2	1					+ 0,2	2,9
15—16	— 0,6	1	— 3,2	0,5					— 1,5	1,5
16—17	+ 0,1	0,8							+ 0,1	0,8

3. Voici les données d'observation dont je me suis servi:

Dans l'ouvrage I j'ai pris 31 ascensions, dont 12 furent faites deux à deux le même jour, ce qui m'a fourni 25 résultats; dans l'ouvrage II, 38 ascensions, toutes à des jours différents; et dans l'ouvrage III, 170 ascensions réparties sur 119 jours; j'ai rejeté les observations que cet ouvrage donne comme incertaines.

En tout j'ai donc obtenu les résultats de 182 jours, dont 58 par temps clair, 124 par ciel couvert.

J'en ai déduit pour chaque mois les gradients de température et, pour augmenter la précision, j'ai réuni chaque fois trois mois: décembre, janvier et février (hiver), mars, avril et mai (printemps), juin, juillet et août (été), septembre, octobre et novembre (automne).

Nous pouvons conclure de ces tableaux I que les variations moyennes de la température par un temps serein et par un temps couvert ne diffèrent que pour les couches inférieures, tandis que pour les couches élevées de l'air elles sont sensiblement les mêmes dans ces deux conditions.

Afin de pouvoir déduire de ces différences de température les tempéra-

Tableau I.

C. Temps clair et couvert.

	Hiver			Printemps			Été			Automne			Moyenne		
	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.
0— 1	— 1,0	37	+ 0,5	— 3,8	48	— 3,1	— 3,3	42	— 4,1	— 2,7	55	— 2,1	— 2,8	182	— 2,2
1— 2	— 3,3	37	— 2,2	— 5,6	47,5	— 5,5	— 4,7	42	— 5,6	— 3,6	55	— 4,1	— 4,3	181,5	— 4,1
2— 3	— 4,7	37	— 5,0	— 4,9	48	— 5,1	— 4,8	42	— 5,1	— 4,4	55	— 4,8	— 4,7	182	— 5,0
3— 4	— 5,7	37	— 5,8	— 5,6	48	— 5,8	— 5,2	41,8	— 5,6	— 5,6	54,5	— 5,8	— 5,5	181,3	— 5,7
4— 5	— 6,4	37	— 6,7	6,7	47,3	— 6,7	— 6,0	41	— 5,9	— 6,0	53,9	— 5,9	— 6,2	179,2	— 6,3
5— 6	— 6,7	34,9	— 6,7	— 6,8	44,3	— 7,3	— 6,4	39,5	— 6,4	— 6,5	50,3	— 6,8	— 6,6	169	— 6,8
6— 7	— 6,6	33,4	— 6,7	— 7,0	37,7	— 7,2	— 6,6	35	— 7,2	— 7,1	37,9	— 7,1	6,9	144	— 7,0
7— 8	— 6,9	26,7	— 7,2	— 7,4	31,1	— 6,[illegible]	— 7,4	31,4	— 7,7	— 6,4	29,6	— 7,3	— 7,3	118,8	— 7,1
8— 9	— 6,5	19,2	— 6,9	— 6,1	21	— 6,4	— 7,6	27,4	— 7,6	— 7,9	21	— 7,6	— 7,1	91,6	— 7,1
9—10	— 6,2	16,3	— 6,4	— 4,0	18,6	— 4,8	— 7,8	25,1	— 6,9	— 7,4	18,4	— 6,6	— 6,5	78,4	— 6,3
10—11	— 5,0	12,3	— 3,9	— 2,0	14,6	— 0,9	— 6,4	18,5	— 5,0	— 5,7	15,3	— 6,1	— 4,9	60,7	— 4,0
11—12	— 2,6	9,6	0,0	— 0,2	10,9	+ 0,5	— 1,0	10,3	— 2,4	— 1,9	12,7	— 2,7	— 2,1	43,5	— 1,2
12—13	— 1,2	7		+ 1,3	7,7		— 0,5	3,9		— 0,5	9		— 0,2	27,6	
13—14	— 0,9	2,7		— 1,6	2		+ 1,0	2		— 1,3	3		— 0,8	9,7	
14—15	+ 1,9	1,9		— 3,2	1		+ 0,7	1,6		— 5,1	1		— 0,6	5,5	
15—16	— 0,6	1		— 3,2	0,5		+ 0,8	1					— 0,6	2,5	
16—17	+ 0,1	0,8											+ 0,1	0,8	

tures elles mêmes de kilomètre en kilomètre, j'ai déduit des données les températures moyennes à la surface de la terre. J'ai trouvé :

	ciel couvert	ciel serein		ciel couvert	ciel serein
Hiver	+ 0°,1	— 0,9	Été	+ 14°,4	+ 14,7
Printemps	+ 6 ,4	+ 5,1	Automne	+ 9 ,0	+ 7,9

Au moyen de ces températures initiales et des gradients, que j'ai modifiés quelque peu en certains endroits du tableau I pour leur donner une allure plus régulière, j'ai dressé le tableau II suivant, qui donne les températures de kilomètre en kilomètre pour un ciel serein.

Tableau II.

Températures à des altitudes de 0 à 16 kilomètres par un ciel serein.

	Hiver		Printemps		Été		Automne		Moyenne	
Alt.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.
0	— 1,9		+ 5,1		+14,7		+ 7,9		+ 6,4	
		+1,2		—3,6		—2,8		+0,6		—1,1
1	— 0,7		+ 1,5		+11,9		+ 8,5		+ 5,3	
		—4,2		—5,4		—4,3		—3,2		—4,3
2	— 4,9		— 3,9		+ 7,6		+ 5,3		+ 1,0	
		—5,2		—4,9		—4,4		—4,6		—4,8
3	—10,1		— 8,8		+ 3,2		+ 0,7		— 3,8	
		—5,4		—5,8		—5,4		—5,6		—5,5
4	—15,5		—14,6		— 2,2		— 4,9		— 9,3	
		—5,8		—6,7		—5,9		—6,1		—6,1
5	—21,3		—21,3		— 8,1		—11,0		—15,4	
		—6,0		—6,7		—6,0		—6,9		—6,4
6	—27,3		—28,0		—14,1		—17,9		—21,8	
		—6,2		—6,9		—6,6		—7,2		—6,7
7	—33,5		—34,9		—20,7		—25,1		—28,5	
		—6,8		—7,3		—7,3		—7,7		—7,3
8	—40,3		—42,2		—28,0		—32,8		—35,8	
		—7,3		—6,9		—7,6		—7,6		—7,4
9	—47,6		—49,1		—35,6		—40,4		—43,2	
		—6,4		—5,4		—7,2		—6,9		—6,4
10	—54,0		—54,5		—42,8		—47,3		—49,6	
		—4,9		—2,5		—6,8		—6,1		—5,1
11	—58,9		—57,0		—49,6		—53,4		—54,7	
		—2,1		—1,0		—4,0		—2,0		—2,3
12	—61,0		—58,0		—53,6		—55,4		—57,0	
		—1,0		—1,0		—1,0		—1,0		—1,0
13	—62,0		—59,0		—54,6		—56,4		—58,0	
		—0,6		—0,6		—0,6		—0,6		—0,6
14	—62,6		—59,6		—55,2		—57,0		—58,6	
		—0,4		—0,4		—0,4		—0,4		—0,4
15	—63,0		—60,0		—55,6		—57,4		—59,0	
		—0,2		—0,2		—0,2		—0,2		—0,2
16	—63,2		—60,2		—55,8		—57,6		—59,2	

Au-dessus de 13 kil. la précision des températures n'est plus bien grande; pourtant, je crois pouvoir conclure des observations qu'à cette altitude la température ne varie plus que lentement avec la hauteur. Et comme dans ces couches élevées la réfraction n'est plus qu'une petite fraction ($^1/_{10}$ environ) de la réfraction astronomique que j'ai calculée, une erreur dans la distribution de température admise n'aura probablement qu'une faible influence sur mes résultats.

Je ferai encore remarquer que presque toutes les observations ont été faites pendant le jour, surtout au matin. Or, il est certain que la variation de la température ne sera pas la même le nuit que le jour, surtout dans le voisinage du sol; mais les données expérimentales n'étaient pas assez nombreuses pour établir cette différence avec certitude. Enfin les divers sondages ont été faits en des stations différentes: Halde (en Danemarck), Berlin, Paris, Strasbourg et Vienne, de sorte que les nombres que je donne ne se rapportent pas à un endroit déterminé, mais donnent une moyenne pour la région enfermée par ces stations.

Après que j'eus dressé le tableau de températures II, je pris connaissance de deux travaux, traitant en partie du même sujet, savoir: J. Hann, Ueber die Temperaturabnahme mit der Höhe bis zu 10 Km. nach den Ergebnissen der internationalen Ballonaufstiege. Sitzungsberichte der mathematisch naturwissenschaftlichen Klasse der K. Akademie der Wissenschaften Wien, Bd. 93, Abth. II*a*, S. 571, et S. Grenander, Les gradients verticaux de la température dans les minima et les maxima barométriques. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, Bd. 2, Hefte 1—2, Upsala, Stockholm.

M. Hann donne dans son mémoire les résultats pour chaque mois, jusqu'à une altitude de 12 km.; j'ai combiné ces résultats en une moyenne trimensuelle et j'ai mis ces moyennes dans le tableau I, à côté des valeurs que j'ai obtenues moi-même; la concordance des deux séries de résultats, déduits en grande partie d'observations différentes, est très satisfaisante.

M. Grenander s'occupe surtout, dans son travail, de la relation entre les variations de températures et les indications barométriques; ses résultats ne sont donc pas immédiatement comparables avec les miens; ce qu'il y a de plus logique, c'est peut-être de comparer les variations de température observées lors des maxima barométriques avec mon tableau relatif à un ciel serein. A des altitudes élevées, allant

jusqu'à 16 km. environ, M. Grenander trouve aussi que la température ne s'abaisse que lentement à mesure que l'altitude croît.

Il est difficile de déterminer quel est le degré de précision auquel les températures données dans le tableau II représentent les valeurs moyennes pour les diverses saisons; les écarts pourraient bien atteindre quelques degrés, du moins aux grandes altitudes, mais il est certain que ces nombres rendent mieux la distribution moyenne de la température que les valeurs admises dans les diverses théories de la réfraction, de sorte qu'on pourra en déduire des valeurs plus exactes pour la réfraction astronomique.

4. Il n'est pas bien possible d'établir une formule assez simple, donnant la relation entre les températures du tableau II et les altitudes, et par conséquent d'arriver à une relation différentielle, convenablement intégrable, entre la densité de l'air à une hauteur quelconque et la réfraction astronomique pour diverses distances zénithales.

Aussi, pour déterminer la réfraction conformément à la distribution des températures telle que je l'admets, j'ai suivi une autre voie.

Suivant la notation de M. Radau (Essai sur les réfractions astronomiques. Annales de l'observatoire de Paris, Mémoires, tome XIX) on a comme différentielle de la réfraction, en omettant des quantités négligeables:

$$ds = \alpha'' \frac{\left(1 - \frac{l_0}{R}(y - 3\,\varepsilon\omega)\right) d\omega}{\sqrt{\left\{\cot^2 z + 2\frac{l_0}{R}(y - \varepsilon\omega) - \left(\frac{l_0}{R}y - 2\frac{l_0}{R}\varepsilon\omega\right)^2\right\}}} \qquad (1)$$

Dans cette formule:

R est le rayon terrestre à la latitude de 45°,

r_0 le rayon terrestre en un point quelconque,

h la hauteur au-dessus de la surface terrestre,

$r = r_0 + h$,

μ_0 l'indice de réfraction à la surface,

μ „ „ „ à la hauteur h,

ρ_0 la densité de l'air à la surface,

ρ „ „ „ „ à la hauteur h,

t_0 la température à la surface,

l_0 la hauteur d'une colonne d'air, placée à la latitude de 45°, ayant partout la même densité et la température t_0, sur laquelle la pesanteur

agirait partout avec la même intensité qu'à la surface de la terre, et dont la pression serait égale à une atmosphère. Suivant les constantes de REGNAULT, $t_0 = 7993\ (1 + \alpha t_0)$ mètres, α étant le coefficient de dilatation de l'air.

Entre ces grandeurs on a encore les relations suivantes:

$$\mu^2 = 1 + 2\,c\rho \text{ (où } c \text{ est une constante)} \qquad \omega = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$$

$$\varkappa = \frac{c\rho_0}{1 + 2c\rho_0} \qquad \alpha'' = \frac{\alpha}{\sin 1''} \qquad \varepsilon = \frac{R}{t_0}\alpha \qquad y = \frac{Rh}{(r_0 + h)t_0}.$$

Pour pouvoir déterminer la valeur de ds à toute hauteur, il faut encore une relation entre ω et y, ou entre ω et h; or cette relation peut s'obtenir par une des deux hypothèses suivantes: 1° que la température varie conformément à la théorie d'IVORY, 2° que la température varie comme l'indique le tableau II. Dans chacune de ces deux hypothèses on peut calculer pour toutes les altitudes les valeur de ds, donc aussi leurs différences, et par une quadrature mécanique on peut trouver la différence Δs entre la réfraction s d'après la théorie d'IVORY et d'après le tableau II.

5. Soient p_0 la pression, t_0 la température et ρ_0 la densité de l'air dans un plan d'origine arbitraire, horizontal, à la distance r_0 du centre de la terre; soient p, t et ρ les mêmes éléments dans un autre plan horizontal, à une hauteur h au-dessus du premier et à une distance r du centre; on a alors (voir aussi RADAU):

$$t_0\, d\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\rho}{\rho_0}\left(\frac{R}{r}\right)^2 dh = -\frac{\rho}{\rho_0}\frac{R}{r_0}\, d\left(\frac{Rh}{r}\right),$$

ou

$$\frac{r_0}{R}\, d\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\rho}{\rho_0}\, d\left(\frac{Rh}{t_0 r}\right).$$

Si nous posons $\frac{\rho}{\rho_0} = \eta$ et $\frac{Rh}{(r_0 + h)\, t_0} = y$, nous avons

$$\frac{r_0}{R}\, d\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\eta\, dy; \tag{II}$$

d'ailleurs:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1 + at}{1 + at_0}\eta = \left(1 - \frac{a(t_0 - t)}{1 + at_0}\right)\eta = (1 - \vartheta)\eta. \qquad \text{(III)}$$

si nous posons $\frac{a(t_0 - t)}{1 + at_0} = \vartheta$.

Si nous effectuons le quotient des deux équations II et III, il vient

$$\frac{r_0}{R}\frac{d\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\frac{p}{p_0}} = -\frac{dy}{1 - \vartheta},$$

et la différentiation logarithmique de III donne :

$$\frac{d\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\frac{p}{p_0}} = -\frac{d\vartheta}{1 - \vartheta} + \frac{d\eta}{\eta}.$$

Il résulte des deux dernières équations que :

$$dy = \frac{r_0}{R}\left\{d\vartheta - (1 - \vartheta)\frac{d\eta}{\eta}\right\} = \frac{r_0}{R}\left\{d\vartheta + (1 - \vartheta)\frac{d\omega}{1 - \omega}\right\}. \qquad \text{(IV)}$$

Dans la théorie d'Ivory $\vartheta = f\omega$, où f a une valeur constante (0,2 suivant M. Radau); introduisant cette relation dans l'équation (IV), on obtient, après intégration,

$$y = 0{,}4\frac{r_0}{R}\omega - 1{,}8420681\frac{r_0}{R}Log(1 - \omega). \qquad \text{(V)}$$

Par substitution de (V) dans (I) on peut donc calculer pour chaque valeur de ω la valeur de ds fournie par la théorie d'Ivory.

6. Je vais établir à présent la relation qui existe entre ω et y d'après le tableau des températures II.

Je considère deux plans horizontaux, dont l'un est à n kil. (n est un nombre entier) et l'autre, plus élevé, à n' kil. ($n' =$ ou $< n + 1$) au-dessus de la surface de la terre ; leurs distances au centre de la terre sont r_n et $r_{n'}$, leurs températures t_n et $t_{n'}$, et les valeurs de y sont y_n et $y_{n'}$. Entre n et n' la température varie régulièrement avec la hauteur,

et pour simplifier les formules je suppose que $t_n - t_{n'}$ est proportionnel à $y_{n'} - y_n$, de sorte que, si $\vartheta_n = \frac{a(t_n - t_{n'})}{1 + at_n}$,

$$\frac{R}{r_n}(y_{n'} - y_n) = c_n \vartheta_n. \qquad \text{(VI)}$$

Il s'ensuit que $\frac{R}{r_n} dy = c_n d\vartheta$, et par substitution de dy dans IV et intégration il vient:

$$(c_n - 1) \log(1 - \vartheta_n) = \log(1 - \omega), \qquad \text{(VII)}$$

où $1 - \omega$ est le rapport des densités dans les deux plans horizontaux.

En remplaçant n' par $n + 1$, on peut trouver dans le tableau II les températures dans les deux plans, donc aussi ϑ_n; comme on connaît en même temps y_n et y_{n+1}, on tire de VI la valeur de c_n et de VII le rapport entre les densités dans ces deux plans, aux altitudes de n et $n + 1$ kil. En posant successivement $n = 0, 1, 2$, etc., on peut dresser un tableau contenant les rapports D_1, D_2, D_3, etc. des densités de l'air, dans des plans situés à 1, 2, 3 etc. kil. au-dessus du sol, à la densité à la surface de la terre, prise comme unité.

On peut déduire aisément de ce tableau l'altitude d'une couche d'air de densité donnée d. Si d est compris entre D_n et D_{n+1}, la couche doit être comprise n et $n + 1$ kil., et il ne reste plus qu'à savoir de quelle façon, dans l'espace de ce kilomètre, la densité varie avec la hauteur h au-dessus du plan inférieur.

Or, on peut poser avec grande approximation:

$$\frac{d}{D_n} = 10^{-ah}.$$

Pour $h = 1$ kil., $d = D_{n+1}$, donc $a = -\log \frac{D_{n+1}}{D_n}$.

Or, puisque a est connu, on peut déterminer h, et par suite y, pour chaque valeur de d.

En substituant dans I on trouve alors la valeur de ds qui correspond à chaque valeur de ω.

7. On peut trouver maintenant les différences entre les valeurs de ds fournies par la théorie d'Ivory et celles fournies par le tableau II,

pour des valeurs de x qui augmentent régulièrement de 0 à 1, puis on peut déterminer par des quadratures la différence totale de la réfraction dans les deux cas.

Pour de grandes valeurs de z et de petites valeurs de y et x, le coefficient de dx dans (I) est assez grand, ce qui n'est pas avantageux pour la précision des résultats. Et la précision diminue encore si l'on fait croître x par degrés trop grands; il est donc recommandable de procéder par petites différences, mais il est évident que par là les calculs deviennent plus longs.

D'après une remarque de M. Radau, on peut éviter pour une partie ces deux inconvénients en introduisant, au lieu de la variable x, la nouvelle variable $\sqrt{x}$; la valeur de ds devient alors:

$$ds = \frac{z''}{\sqrt{\frac{l_0}{2R}}} \frac{\left(1 - \frac{l_0}{R}(y - 3\varepsilon x)\right) d\sqrt{x}}{\sqrt{\left(\frac{R}{2l_0} \frac{\cos^2 z + y}{x} - \varepsilon - \frac{l_0}{2Rx}(y - 2\varepsilon x)^2\right)}} \qquad \text{(VIII)}$$

ou approximativement

$$ds = \frac{z''}{\sqrt{\frac{l_0}{2R}}} \frac{d\sqrt{x}}{\sqrt{\left(\frac{R}{2l_0} \frac{\cos^2 z + y}{x} - \varepsilon\right)}}.$$

Il est clair que pour de petites valeurs de x le coefficient de $d\sqrt{x}$ dans (VIII) est plus petit que celui de dx dans (I), et qu'en même temps la réfraction dans les couches inférieures sera fournie plus exactement par la formule VIII que par la formule I.

En effet, si l'on fait croître par degrés égaux, à partir de zéro, $\sqrt{x}$ dans la formule (VIII) et x dans la formule (I), de $x = 0$ jusqu'à $x = 0{,}2$ le nombre de degrés sera deux fois plus grand dans le premier cas que dans le second, ce qui fait que l'intégration par quadratures donnera des résultats plus précis dans le premier cas.

C'est pour cette raison que je me suis servi de la formule (VIII), et que j'ai calculé le coefficient de $d\sqrt{x}$ pour des valeurs de $\sqrt{x}$ augmentant régulièrement par quantités égales à 0,05, à partir de $\sqrt{x} = 0$.

On trouve que la densité de l'air correspondant à $\sqrt{x} = 0{,}95$ doit

s'observer à une altitude moyenne de 18 kilomètres. Les observations dont je me suis servi ne m'ont pas fourni de valeurs de la température bien dignes de confiance à des altitudes supérieures à 16 kilomètres; j'ai cru pourtant que je pouvais admettre qu'à cette hauteur la température ne varie plus beaucoup, de sorte que pour des altitudes de 17 et 18 kilomètres je lui ai donné la valeur que j'avais trouvée pour 16 kilomètres.

J'ai déterminé ainsi, par une quadrature mécanique et un calcul approché de la réfraction entre $\sqrt{\omega} = 0{,}925$ et $\sqrt{\omega} = 0{,}95$, les différences Δs de la réfraction que subissent les rayons d'après la théorie d'Ivory et d'après le tableau des températures II, dans la couche d'air comprise entre la surface de la terre et un plan plus élevé d'environ 18 kil. et où $\sqrt{\omega} = 0{,}95$.

J'ai effectué ce calcul pour des distances zénithales de 85°, 86°, 87°, 88°, 88°30′, 89°, 89°20′, 89°40′ et 90°.

Un examen spécial m'a appris que les termes $\frac{l_0}{R}(y - 3\varepsilon\omega)$ dans le numérateur et $\frac{l_0}{2R\omega}(y - 2\varepsilon\omega)^2$ dans le dénominateur peuvent être négligés pour toutes les distances zénithales, sauf $z = 90°$; j'en ai donc tenu compte pour cette dernière distance.

Voici quels sont les valeurs que j'ai obtenues pour la différence $\Delta s =$ Ivory — tableau des températures.

Tableau III.

Réfraction d'après Ivory — Réfraction d'après le tableau II.

Distance zénithale	Hiver	Printemps	Été	Automne	Moyenne de l'année	Moyenne — Hiver	Moyenne Print.	Moyenne — Eté	Moyenne — Automne
85°	+ 0″21	+ 0″78	+ 0″66	+ 0″31	+ 0″49	+ 0″28	— 0″29	— 0″17	+ 0″18
86°	+ 0,13	+ 1,26	+ 0,95	+ 0,30	+ 0,66	+ 0,53	— 0,60	— 0,29	+ 0,36
87°	— 0,47	+ 2,08	+ 1,31	— 0,20	+ 0,66	+ 1,13	— 1,42	— 0,65	+ 0,86
88°	— 3,93	+ 3,10	+ 0,95	— 3,29	— 0,83	+ 3,10	— 3,93	— 1,78	+ 2,46
88°30′	— 9,64	+ 3,06	— 0,67	— 8,51	— 3,95	+ 5,69	— 7,01	— 3,28	+ 4,56
89°	—23,69	+ 1,08	— 5,45	—21,15	—12,31	+11,38	—13,39	— 6,86	+ 8,84
89°20′	—43,80	— 3,17	—12,68	—38,77	—24,51	+19,29	—21,34	—11,83	+14,26
89°40′	—1′21″97	—13,07	—25,25	—1′11″16	27,71	+34,23	34,67	—22,19	+23,42
90°	—2 32,4	—33,1	—52,9	—2 9,6	—1′30″9	+1′1″5	—57,8	—38,0	+38,7

Pour contrôler les calculs, on peut comparer la moyenne des valeurs de Δs pour les quatre saisons avec la valeur de Δs dans la 6e colonne, calculée d'une façon indépendante, et relative à la moyenne annuelle des températures, qui est sensiblement égale à la moyenne des températures aux quatre saisons. Ce n'est que pour $z = 89°40'$ et $z = 90°$ que l'écart est supérieur à 0″,1.

Il résulte du tableau III 1°. que d'après la distribution des températures que j'ai déduite des observations la réfraction astronomique diffère notablement de celle que l'on déduit de la théorie d'Ivory; 2°. que les différences entre les réfractions aux diverses saisons sont à peu près du même ordre que les écarts eux-mêmes. Mais je dois faire remarquer expressément 1°. qu'au-dessus de 13 kilomètres, et surtout de 16 à 18 kil., la distribution de température admise est assez incertaine, et 2°. que je n'ai pas tenu compte de la réfraction dans les couches qui sont plus élevées que 18 kil., ou plutôt où la densité par rapport à celle à la surface de la terre est plus petite que $1 - 0{,}95^2$ ou 0,0975.

ERMENTATION LACTIQUE DANS LE LAIT,

PAR

M. W. BEIJERINCK. [1])

Dans le lait abandonné à lui-même, qui contient par infection spontanée les germes les plus répandus, on observe assez régulièrement certaines flores microbiennes, dont la composition est régie surtout par deux facteurs, notamment la température et la pression de l'oxygène.

Au point de vue de la température on peut distinguer trois flores, notamment les flores *cryophile* (5 à 20°), *mésophile* (20 à 35°) et *thermophile* (35 à 42°). La dernière comprend plusieurs bactéries sporogènes et quelques formes du genre *Lactobacillus*. Les *Lactococcus* sont tout à fait caractéristiques pour la flore mésophile, qui comprend aussi plusieurs espèces communes, sans pouvoir acidifiant. La *cryoflore*, qui mérite une attention spéciale parce qu'elle est caractérisée par un groupe de bactéries remarquables, que j'appelle „les bactéries aromatiques", se développe dans le lait que l'on abandonne à l'air à une température comprise entre 5 et 15°; lorsque cette flore a pris pied par l'accumulation des espèces adaptées à ces basses températures, elle peut très bien supporter des températures de 20° et plus hautes encore, sans que les espèces mésophiles vulgaires puissent la supplanter, ce qui a une grande importance méthodique. Le pouvoir liquéfiant de ces microbes est très différent, aussi bien à l'égard de la gélatine qu' à l'égard de la caséine, ce qui permet de créer toute une série de variétés, ou sous espèces, de l'espèce collective *Bacillus aromaticus*. Ces variétés se distinguent en

---

[1]) Conférence avec démonstrations faite à Delft lors du 3e Congrès international de laiterie, le 18 septembre 1907.

outre par la nature et l'intensité de l'odeur de leur arome. Cette différence conduit à une séparation des bacilles „à arome de fromage" de de ceux „à arome de beurre", ce qui est d'une importance considérable, aussi bien pour la fabrication de la margarine que pour l'industrie des produits du lait en général, et spécialement la préparation du fromage et du beurre. Je crois d'ailleurs que dans un avenir prochain on se servira de ces cryophiles dans ces buts si différents. Mes propres recherches m'ont donné la conviction que les manipulations nécessaires pour les obtenir sont assez simples, et n'exigent qu'un bon jugement et des connaissances solides en microbiologie.

Si la pression de l'oxygène est faible, c. à d. si les microbes contenus dans le lait se trouvent dans des conditions anaérobies plus ou moins complètes, les flores prennent une composition beaucoup plus simple encore que dans le cas précédent, où la température était le facteur variable; c'est alors que l'on peut parler de fermentations déterminées. Les trois principales sont les fermentations aérobactérienne (par les *Aërobacter coli* et *aërogenes*), butyrique et lactique; les deux premières sont toujours caractérisées par un dégagement d'hydrogène et d'anhydride carbonique, tandis que dans la fermentation lactique, qui peut se manifester sous diverses formes, il n'y a pas de gaz qui prennent naissance à côté de l'acide lactique, ou bien il ne se forme, outre ce dernier acide, que de l'anhydride carbonique et un peu d'alcool éthylique. La fermentation lactique est parfois accompagnée de la formation abondante d'une matière mucilagineuse; ce mucus est constitué par les parois cellulaires gonflées des ferments lactiques actifs.

Au point de vue économique les fermentations lactiques doivent être considérées comme utiles, les deux autres comme désavantageuses.

L'épreuve de fermentation que l'on fait dans les fabriques de produits du lait, pour juger du degré de pureté du lait, a pour but d'établir si les germes d'*Aërobacter* ou les ferments butyriques sont abondants ou rares. A cet effet, on remplit de lait une profonde éprouvette, que l'on place dans un bain d'eau à 40°; on examine s'il y a des gaz de fermentation qui se dégagent, et le cas échéant après combien de temps. Dans le bon lait il ne se dégage pas de gaz, parce que les ferments lactiques y prédominent si vite, que les autres microbes mentionnés sont refoulés. La fermentation aérobactérienne dans le lait s'obtient artificiellement de la façon la plus commode en infectant du lait frais par des matières fécales, du terreau ou de l'eau de canal, et cultivant vers 37 à 40°

pendant un temps très court. Généralement on observe alors un dégagement de gaz déjà au bout de 6 à 12 heures; ces gaz sont produits par *Aërobacter coli*, ou plus rarement par *Aërobacter aërogenes*. La nature des variétés de ces espèces que l'on obtient ainsi dépend e. a. de la température choisie.

D'ordinaire, surtout à des températures inférieures à 40°, la fermentation due à l'*Aërobacter*, après avoir continué pendant quelques heures, est remplacée par une fermentation butyrique, à laquelle succède une fermentation lactique. La fermentation de l'*Aërobacter* et la fermentation butyrique ne se distinguent pas par leurs caractères extérieurs, mais au microscope on les distingue facilement.

Si l'on ajoute au lait 3 à 5 % de craie et qu'on cultive dans un flacon bouché vers 35° à 40°, la fermentation butyrique peut continuer plus longtemps, et en transplantant assez tôt dans du lait à la craie, et à l'abri de l'air, on peut empêcher le développement des ferments lactiques, sans toutefois éliminer tout à fait ces ferments.

Au microscope, on reconnaît la fermentation butyrique aux longs bâtonnets minces, très mobiles lorsque la réaction est acide, parfois mélangés de clostridies allongées ou arrondies, qui se colorent en bleu par l'iode et qui appartiennent toutes à l'espèce *Granulobacter saccharobutyricum*.

Pour obtenir les ferments lactiques, qui ne font presque jamais défaut dans une pareille fermentation butyrique grossière du lait, il suffit de transporter une petite quantité de ce liquide dans du lait sans craie et de répéter, si c'est nécessaire, ce transport, après que la fermentation butyrique a cessé.

Qu'on le fasse dans des flacons ou ballons ouverts ou fermés, on voit alors se former vers 37 à 40° les bactéries lactiques du genre *Lactobacillus*, qui refoulent complètement les ferments butyriques par des transports répétés.

Si dans ces expériences on ne part pas de matériaux d'infection frais, mais qu'on chauffe préalablement jusqu'à 80 ou 95° le terreau, l'eau ou les matières fécales servant à l'infection, ce qui fait que seuls des microbes sporulents peuvent se développer dans le lait, la fermentation de l'*Aërobacter* et les ferments lactiques ne se produisent pas, parce que les germes n'en forment pas de spores; mais on obtient une fermentation butyrique, d'où les microbes sporulants aérobies peuvent être éliminés par un transport répété à l'abri de l'air.

1. *Propriétés des ferments lactiques actifs.*

Comme beaucoup de bactéries, des groupes les plus divers, peuvent produire de l'acide lactique, il ne paraît pas superflu d'indiquer quels sont les caractères des ferments lactiques proprement dits.

Les ferments lactiques actifs de l'industrie du lait, des fabriques de levure, des distilleries, des tanneries et des brasseries, bien qu'ils soient reliés par des formes de transition, peuvent être divisés pratiquement en trois genres physiologiques: *Lactococcus*, *Lactobacillus* et *Lactosarcina*, dont seuls les deux premiers existent dans les produits du lait [1]).

Ce sont toujours des bactéries immobiles, non sporulantes, qui résistent bien à la dessiccation et peuvent être séparées de la plupart des autres espèces qui ne forment pas de spores par un chauffage jusqu'à des températures de 65 à 75°, mortelles pour ces autres espèces, tandis qu'elles mêmes les supportent encore (lactisation). Leur aliment azoté sont des peptones telles qu'elles existent dans le lait, l'extrait de malt ou d'autres sucs d'origine végétale ou animale, et comme source de carbone, pour la quelle les peptones ne peuvent pas servir, ces microbes ont besoin de certains sucres, variables d'une espèce à une autre. Ils ne peptonisent pas l'albumine et ne liquéfient donc pas non plus la gélatine; l'acide lactique formé peut bien dissoudre une certaine quantité de caséine, mais cette substance n'est pas par là modifiée chimiquement. Ces circonstances règlent leur distribution dans la nature, où ils ne sont pas très repandus, mais peuvent se multiplier rapidement grâce à l'homme. On les trouve dans le sol, d'où ils peuvent être tirés par culture suivant les méthodes dont nous parlerons tantôt.

---

[1]) Pour autant que je sache, la flore principale du lait et de ses produits ne contient pas d'espèces de *Lactosarcina*. Il est vrai que M. Emmerling prétend avoir trouvé une *Sarcina* jaune dans le mazun arménien (*Centralbl. f. Bakt.*, 2e Abt., Bd. 4, p. 418, 1898), mais cela doit avoir été une impureté. Le beurre aussi peut contenir accidentellement des espèces de sarcines, mais elles ne font pas partie de la flore principale, qui se compose de ferments lactiques et de lipophiles.

Addition de mai 1908. Dans ces derniers temps, j'ai vu se développer la *Sarcina ventriculi* (voyez la page suivante) dans des conditions anaérobiotiques dans du lait infecté avec une grande quantité de terreau de jardin et rendu acide par l'acide lactique jusqu'au titre de 12 cm.³ d'acide normal sur 1000 cm.³ de lait, à la température de 37°.

Ils sont toujours plus ou moins nettement microaérophiles; cependant, certaines variétés peuvent parfaitement se développer à l'air libre; d'autres formes au contraire ne le peuvent pas, et se comportent donc comme de véritables anaérobies. L'accès ou l'absence de l'air sont le plus souvent indifférents pour la formation de l'acide, mais dans l'industrie de la levure on se sert d'une espèce qui ne produit pas d'acide sous la pleine pression de l'air, et dans l'industrie du lait il y a aussi des formes qui ont la même propriété.

Même sur de bons terrains de culture, auxquels appartiennent surtout l'agar à extrait de malt et l'agar au lait ou au petit-lait, la croissance des colonies reste toujours limitée, surtout si l'air et l'acide formé peuvent agir simultanément. Lorsqu'on neutralise l'acide par la craie, on peut obtenir une croissance notable des colonies, même à l'air libre. Néanmoins, dans la plupart des cas on peut reconnaître ces ferments précisément à la petitesse de leurs colonies, comparées à celles d'autres bactéries.

Il n'y a jamais de catalase, un fait sur lequel on peut baser un excellent diagnostic; pour cela il suffit p. ex. de prendre une plaque de culture portant toute espèce de formes, et d'y verser une solution très étendue d'eau oxygénée; toutes les formes donnent alors une mousse de bulles d'oxygène, à l'exception des ferments lactiques, indifféremment que ce soient des *Lactococcus*, des *Lactobacillus* ou des *Lactosarcina*.

Même la *Sarcina* à grandes cellules que j'ai décrite il y a quelque temps [1], que des recherches ultérieures m'ont fait identifier avec la sarcine de l'estomac (*Sarcina ventriculi*), et qui n'a qu'un faible pouvoir acidifiant, notamment 3 cm³. d'acide normal par 100 cm³. d'extrait de malt ou de bouillon au glucose, ne décompose pas du tout l'eau oxygénée.

Si l'on songe à la généralité de la distribution de la catalase dans le règne animal et dans le règne végétal, ainsi que dans le monde des microbes, l'absence de ce corps dans les ferments lactiques est bien remarquable.

Tous les ferments lactiques actifs du lait intervertissent le sucre (réaction de l'invertase) et peuvent décomposer plus ou moins facilement l'esculine et l'indican (réaction de l'émulsine). La réaction sur l'esculine s'effectue en introduisant p. ex. dans de l'agar au petit-lait, ou de la

[1]) Ces *Archives*, (2), 11, 200, 1906.

gélatine au petit-lait, 0,1 % de cette substance et quelques gouttes d'une solution de citrate de fer.

Des traits inoculatoires, tracés au moyen d'espèces décomposant l'esculine, produisent des champs de diffusion d'esculate de fer, brun intense si la réaction est alcaline, noir si la réaction est acide; les ferments lactiques sont reconnaissables aux champs noirs dans lesquels gisent leurs colonies [1]. Aussi longtemps qu'il y a encore de l'esculine, on le reconnaît à la belle fluorescence bleue de toute la plaque, lorsque la réaction est faiblement alcaline. On peut employer d'une manière analogue l'indican, mais alors il n'est pas nécessaire d'introduire un sel de fer, parce que l'indoxyle mis en liberté par la décomposition du glucoside s'oxyde de lui-même à l'air en formant de l'indigo. Les ferments lactiques ne décomposent ces deux glucosides que lentement, il est vrai, mais les réactions sont néanmoins parfaitement utilisables et très caractéristiques. Ces ferments ne décomposent pas l'amygdaline [2].

Une des propriétés les plus remarquables des ferments lactiques est leur pouvoir de réduire le lévulose en mannite [3]; cette dernière substance se reconnaît même dans des solutions nutritives concentrées à sa cristallisation facile par évaporation. Une seule goutte, séchée sur un porte-objet, donne ordinairement déjà à l'examen microscopique la certitude absolue au sujet de l'existence de cette réaction.

Par là les ferments lactiques contrastent d'une manière frappante avec les bactéries de l'acide acétique, pourtant si voisines; celles-ci font précisément le contraire, c. à d. qu'elles oxydent la mannite et la transforment en lévulose.

Tout comme bien d'autres espèces de bactéries, les ferments lactiques actifs ont un fort pouvoir réducteur pour beaucoup de matières colo-

[1]) Je dois à mon collègue M. TER MEULEN la connaissance de cette réaction ferrique particulièrement sensible; on l'applique depuis des années dans mon laboratoire.

[2]) L'amygdaline se décompose en général beaucoup plus difficilement que les autres glucosides susnommés sous l'influence de la vie microbienne. Les moisissures la transforment le plus souvent en amygdalate d'ammoniaque; la levure de bière en fait de l'amygdalonitrilglucoside et du glucose. Je n'ai observé jusqu'ici une décomposition avec séparation d'huile d'amandes amères, d'acide cyanhydrique et de glucose que chez *Saccharomyces apiculatus* et chez le ferment butyrique anaérobie *Granulobacter saccharobutyricum*.

[3]) M. W. BEIJERINCK, Sur les ferments lactiques de l'industrie. Ces *Archives*, (2), 212, 1901. KAYSER, Fermentation lactique. *Ann. de l'Inst. agron.*, 1904.

rantes; on le démontre aisément en inoculant les ferments dans de profondes éprouvettes, remplies de lait bouilli et coloré au tournesol. Le tournesol rougi se décolore à partir du fond progressivement jusque près de la surface, mais il redevient rouge si en secouant on introduit de l'air dans le liquide. L'épaisseur de la couche rouge dans le lait caillé donne une mesure précise de l'intensité de la croissance et du processus de réduction. Moins cette couche rouge est épaisse, plus évidemment les deux fonctions sont intenses.

2. *Les facteurs de la variabilité.*

Beaucoup de ferments lactiques, et probablement tous, présentent à un haut degré la faculté de varier par des cultures prolongées, aussi bien au point de vue de leurs propriétés physiologiques qu'au point de vue de leurs caractères morphologiques. Mais cette variabilité est loin d'être la même pour les diverses tribus provenant d'isolements différents d'une même espèce; or, cela peut donner lieu à des difficultés dans l'étude des espèces. Les circonstances qui régissent cette variabilité ne sont connues qu'en partie; de ce nombre sont certainement la température et la pression de l'oxygène, lorsqu'elles sont trop au-dessus ou en-dessous de l'optimum de ces agents pour les fonctions vitales; c'est ce qu'on peut prouver avec une netteté toute particulière, surtout chez la bactérie du lait filant (lange wei), le *Lactococcus hollandiae.*

Cette espèce remarquable est caractérisée par une formation abondante de mucus lorsqu'on la cultive dans le lait pur ou le petit lait, mais à des températures supérieures à 20° elle perd cette propriété, aussi bien sous la pression ordinaire de l'oxygène qu'en l'absence complète de ce gaz, si la modification dans ces circonstances peut agir sur les microbes en voie de croissance. C'est ce que l'on prouve en cultivant le *Lactococcus* en flacon fermé; la couche supérieure, immédiatement au-dessous du bouchon, où il y a encore un faible accès de l'air, devient tout à fait fluide et contient alors un *Lactococcus* ordinaire, stable par hérédité, formant peu d'acide et pas de mucus. Même en cultivant le microbe du lait filant dans du lait bouilli, dans de petits ballons où l'air a librement accès, on obtient à 21°, après un ou deux transports, un *Lactococcus* qui ne donne plus de mucus du tout. Si l'on prend les matériaux pour le transport au fond de cultures faites en flacons bouchés, c. à d. à un endroit que l'air ne pouvait pas atteindre, après avoir répété une ou

plusieurs fois, et de la même façon, le transport de la culture, on obtient un *Lactococcus*, qui ne présente plus trace de formation de mucus.

Mais à une certaine distance de la surface il y a une région où l'on trouve des matériaux non changés, mucigènes, héréditairement stables.

Or, ce qui s'observe dans ce cas avec facilité existe aussi chez les autres espèces de ferments lactiques; un examen minutieux apprend notamment qu'ils ne présentent des caractères spécifiques fixes que si on les cultive constamment sous une pression d'oxygène déterminée; sinon on voit disparaître certains caractères et d'autres apparaître, réellement ou en apparence. On peut donc démontrer en certains cas, et rendre probable en d'autres, que chaque espèce doit se présenter en trois variétés (reliées par des formes de transition), savoir comme forme normale, et comme variants de haute pression et de basse pression.

Comme on peut constater des faits analogues dans d'autres divisions de la classe des bactéries, il y a lieu de leur attribuer une signification principielle.

Quant à l'autre facteur décisif qui peut produire la variabilité des ferments lactiques, la température, l'expérience apprend qu'une culture prolongée au-dessus de la température optimale de croissance donne naissance à des variants nettement distincts.

Dans d'autres cas la cause de la variabilité est inconnue; il arrive souvent, p. ex. en cultivant une espèce prise de la nature pour la première fois, que l'on obtient des colonies très variables, dont on reconnaît qu'elles appartiennent à une même espèce uniquement parce que beaucoup de colonies varient par secteurs et montrent ainsi le lien génétique des variants.

Mais même dans ces cas il y a lieu d'admettre que ce sont les nouvelles conditions vitales auxquelles sont soumis les microbes sortis d'un milieu naturel, c. à d. le changement de pression de l'oxygène et de température, qui ont été les facteurs principaux du processus de variation que l'on voit pour ainsi dire s'effectuer sous les yeux. L'observation est tellement générale, et elle est si étroitement liée à l'essence même de la vie, que l'on doit tenir pour probable que chez les animaux et les végétaux supérieurs aussi un changement local dans l'accès de l'oxygène, en rapport avec la température, joue un rôle important dans la morphogenèse.

Comme l'examen d'autres espèces microbiennes apprend que, si cer-

taines substances viennent à manquer dans le milieu nutritif pendant la croissance, l'oxygène ayant convenablement accès, il peut en résulter une variation héréditaire, — ainsi p. ex. chez *Schizosaccharomyces octosporus* qui se transforme ainsi en un variant sans spores, tout à fait différent de la forme principale, — il y a lieu d'invoquer également ce facteur quand il s'agit d'expliquer la grande variabilité des ferments lactiques; mais les observations qui s'y rapportent ne permettent pas encore de tirer des conclusions bien nettes.

3. *Culture sélective des microbes de la fermentation lactique mucilagineuse.*

Il y a lieu d'admettre que ce sont les ferments lactiques produisant du mucus qui sont les formes normales, différenciées le plus complètement et que les formes qui n'en produisent pas sont des espèces dérivées. Ce sont donc les espèces mucigènes qui méritent d'être traitées en premier lieu.

Aux espèces mucigènes typiques appartient le microbe du lait filant (*Lactococcus hollandiae*), qui a joué un rôle important dans la lutte contre les défauts du fromage en Hollande septentrionale, surtout avant l'introduction des cultures pures dans l'industrie laitière, et que l'on emploie encore çà et là dans le même but.

J'ai reconnu ensuite que la nourriture populaire norvégienne, connue sous le nom de „tjaette molken", dont je dois un échantillon à la bienveillance de M. Pennink à Rotterdam, se compose de lait où le microbe du lait filant, ou du moins une forme très voisine, a produit de l'acide et du mucus.

Jusqu'ici on ne connaissait pas d'autre matériaux où existent ces microbes ou des microbes voisins, apparemment parce que les véritables conditions de culture étaient restées mal connues et qu'on ne disposait pas d'une bonne méthode d'accumulation. Si l'on prend le mot espèce dans une acception un peu large, il me semble qu'il est permis de réunir le groupe, que j'ai obtenu de la façon que je vais décrire, avec celui que je viens de nommer pour en former une seule espèce principale.

Partant des propriétés suivantes, admises comme les plus caractéristiques pour les microbes de la fermentation lactique mucilagineuse:

1°. l'optimum de température pour la croissance est à 20° ou plus bas, ce qui les place entre les *cryophiles* et les *mésophiles*,

2°. à 20° ces formes ne peuvent concourir avec le reste du monde microbien que dans des conditions de culture anaérobies, et

3°. la nourriture doit être constituée par des matériaux contenant des peptones et des hydrates de carbone,

j'ai réussi à trouver une pareille méthode. Il est vrai que je n'ai examiné de cette façon qu'une seule matière, savoir la levure pressée de boulanger, mais on peut opérer d'une façon analogue avec du terreau, des matières en voie de fermentation et où la fermentation a cessé, en somme avec les substances les plus diverses et peut être qu'on réussira aussi.

Voici comment l'épreuve a été faite. Dans un petit flacon de 30 cm³. de capacité, entièrement rempli d'extrait de malt, contenant environ 10 % d'extrait, auquel j'ai encore ajouté ½ % de pepton siccum, j'introduis un peu de levure comprimée, p. ex. un demi-gramme. A une température de 18° à 20° il s'y manifeste une paisible fermentation, qu'on laisse continuer pendant 24 à 72 heures; comme l'air n'a pas accès dans le flacon la levure ne croît presque pas, par contre les divers ferments lactiques croissent vigoureusement. Il ne se développe pas d'autres espèces microbiennes, et il n'est pas rare de voir que déjà par cette première culture le contenu du flacon devient quelque peu mucilagineux.

Que ce soit le cas ou non, on transporte p. ex. ½ cm³. de l'extrait de ce malt fermenté dans un autre flacon de 30 cm³. tout à fait rempli maintenant de lait bouilli, privé d'air. A la température ordinaire il ne peut se développer dans ces conditions qu'une flore de ferments lactiques, et si l'espèce mucigène est présente c'est celle-là qui l'emporte. Or, l'expérience apprend qu'au bout de 2 à 3 jours le lait devient réellement filant, et par transport dans le sérum de lait on obtient une culture qui parfois diffère si peu du lait filant ordinaire, qu'on peut conclure à l'identité d'espèce, si pas à l'identité de variété.

Il est évident que je ne puis pas assurer que de pareils microbes existent dans chaque échantillon de levure comprimée; c'est pourquoi j'ajouterai que je me suis servi pour mes expériences de levure provenant de la Nederl. Gist- en Spiritusfabriek à Delft, laquelle contenait probablement de la levure préparée par la procédé dit „à l'air".

La culture ainsi obtenue, ensemencée dans du lait, diffère de ce qui se forme par ensemencement du lait filant de la Hollande septentrionale en ceci, que l'on observe dans le premier cas de courts bâtonnets ou des

globules allongés, dans l'autre cas des streptocoques ou des formes quelque peu allongées aussi, mais rappelant plutôt des microcoques.

Je présume qu'en répétant l'expérience on trouvera bien des variétés différentes, et qu'en appliquant la méthode à d'autres matériaux que la levure on obtiendra peut-être de nouvelles espèces de ferments lactiques mucigènes.

4. *Culture sélective des lactocoques de la crême aigrie.*

Comme les *Lactococcus* et les *Lactobacillus*, qui existent tous deux dans le lait aigri, spontanément ou d'autre façon, dans le fromage et dans bien d'autres produits du lait, semblent croître le mieux dans le lait même [1]), les expériences de culture doivent être faites avec du lait.

Pour arriver pratiquement à une culture pure de *Lactococcus*, en partant du monde microbien qui existe dans le lait ordinaire, on peut opérer comme suit.

L'optimum de croissance est situé vers 30° (mésophilie) ou plus bas, et comme les espèces de *Lactococcus* (tout comme celles de *Lactobacillus*) sont fort microaérophiles, parfois même anaérobies (ce qui veut dire qu'elles ne croissent pas du tout à l'air libre), on fait bien de cultiver à l'abri de l'air, de sorte que l'expérience revient à ceci.

On remplit complètement de lait de marché un flacon à bouchon rodé et on expose à 30°. Au bout de 24 heures déjà, ou un peu plus tard, une flore de *Lactococcus* commence à refouler les autres microbes; il n'est pas rare que ce développement soit précédé d'une faible fermentation de *B. coli* ou *B. aërogenes*.

Après que l'on a transporté la culture une ou deux fois dans du lait bien bouilli, dans des circonstances identiques d'ailleurs aux précédentes, ce qu'on fait en inoculant une trace de la culture obtenue dans le pre-

[1]) Il n'est pas impossible qu'il existe des „peptones" qui, ajoutées à du glucose ou du lactose comme source de carbone, conviennent mieux encore comme nourriture des ferments lactiques que le lait lui-même. Combien est grand la différence d'action de peptones de diverses provenances sur les microbes, c'est ce que l'on observe le mieux chez les espèces de levure, qui en général se laissent nourrir beaucoup mieux avec des „peptones végétales" qu'avec des „peptones animales". On a tâché d'exprimer l'énigme des peptones en introduisant le mot „bios", pour indiquer les composés azotés qui sont les plus appropriés comme nourriture des levures. Le rapport entre les peptones et les ferments lactiques est plus intime encore qu'entre ces corps et les diverses espèces de levures, mais je ne saurais insister ici sur ce point.

mier flacon dans un deuxième flacon rempli de lait privé d'air par ébullition, la culture de lactocoques se débarrasse complètement de tous les microbes étrangers, et on obtient une matière parfaitement utilisable dans la pratique laitière et présentant un haut degré de pureté. Si le pouvoir acidifiant en est plus bas qu'on ne désire, p. ex. 5, alors qu'on voudrait avoir 8 à 10 cm³. d'acide normal pour 100 cm³. de lait, cela tient au phylum individuel accidentellement obtenu, et on recommence de nouveau en suivant la même série d'opérations, ou bien on commence par infecter au moyen d'un lait de beurre de bonne qualité, de fromage, de lait aigri spontanément, de terreau de jardin ou même de bouse de vache, tous matériaux contenant les variétés les plus diverses de lactocoques.

Toutefois, comme ces diverses matières et surtout le lait de beurre peuvent contenir la levure du lactose, on peut s'attendre à observer au commencement une forte fermentation alcoolique dans les flacons. Mais cette fermentation cesse bientôt quand on transporte dans du lait qui a été privé d'oxygène par ébullition.

Si l'on a poursuivi la culture pendant longtemps de cette façon, c.àd. à l'abri de l'air, on obtient à chaque nouveau transport une teneur en acide assez constante, mais pas plus élevée que 10 à 12 cm³. d'acide normal par 100 cm³. de lait. Sur des plaques d'agar au sérum ou de gélatine au sérum, exposées à l'air, la croissance des lactocoques obtenus dans ces conditions est variable; parfois il se forme beaucoup de colonies aérobies, qui donnent la même acidification que les cultures dans les flacons, et dans d'autres cas on ne voit rien se former.

Le premier groupe correspond aux formes ordinaires que l'on trouve dans le commerce et qui servent à aigrir la crême. La matière commerciale se compose d'ordinaire d'une culture de ces microbes, séchée sur du sucre de lait ou sur de la fécule. En outre, on trouve dans le commerce des cultures pures aérobies dans le lait ou le petit-lait, vendues en bouteilles.

Le deuxième groupe, celui des cultures qui ne se développent pas à l'air libre, convient encore mieux pour aigrir la crême que les variétés aérobies, précisément parce que les formes anaérobies de *Lactococcus* ont une plus grande tendance à produire l'arome désirable dans le beurre que les formes plus aérophiles [1]).

[1]) Dans les derniers temps, j'ai rencontré de pareilles bactéries lactiques anaérobies dans des préparations commerciales.

Pour cette dernière raison, aussi bien qu'en raison de la grande pureté des cultures obtenues par la „méthode des flacons", il y a lieu de donner la préférence, dans l'industrie pratique du laitage, aux formes anaérobies plutôt qu'aux cultures soi-disant pures du commerce, qui le plus souvent ne sont pas pures du tout, et contiennent généralement, à côté de lactocoques, un grand nombre de germes de corruption. D'après les résultats de nombreuses recherches, je puis donc recommander aux intéressés l'application de la méthode décrite ici. Le mieux serait de faire ces cultures dans les laiteries elles-mêmes, mais ceux qui vendent les cultures pures trouveront aussi avantage à suivre le précepte donné ici, car ils obtiendront un meilleur produit que par la voie ordinaire de la sélection de colonies aérobies. Le procédé est d'ailleurs plus simple et plus scientifique.

A mon avis, il n'y a pas de raison suffisante pour faire des espèces séparées des formes aérobies et anaérobies de *Lactococcus*, qui ont été obtenues par les voies indiquées. Ce ne sont que des variants d'une seule et même espèce, dont le besoin d'oxygène est différent, ce qui résulte e. a. du fait qu'un seul et même isolement présente avec le temps des différences notables, précisément au point de vue en question; en outre, en faisant divers isolements, on peut obtenir toutes les transitions entre les variétés plus ou moins aérobies.

Enfin, je ferai encore remarquer qu'en suivant la „méthode des flacons" à basse température on obtient, dans des cas exceptionnels, au lieu d'une culture d'un vrai *Lactococcus*, un *Lactobacillus*, que l'on peut d'ailleurs obtenir également en partant du fromage, par sélection de colonies. Mais dans ces conditions je n'ai rien observé de l'arome agréable des lactocoques anaérobies, de sorte que je ne recommande pas ces bacilles pour aigrir la crême.

5. *Culture sélective des bacilles lactiques.*

Si l'on place du lait, devenu spontanément acide par le *Lactococcus lactis*, ou mieux encore du lait de beurre, dans un thermostat à 40° environ, et à l'abri de l'air, on constate au bout de quelques jours que la teneur primitive en acide, qui n'était que de 8 à 12 cm³., monte jusqu'à environ 18 à 20 cm³. par 100 cm³. de lait. Il est bon d'employer pour l'expérience un flacon à bouchon rodé de 250 à 300 cm³. de capacité, complètement rempli de lait. Si l'on prend pour la première épreuve

une quantité plus petite que celle que je viens de nommer, le résultat devient incertain, soit par l'influence perturbatrice de l'air, soit par le petit nombre de bactéries qui contribuent au phénomène essentiel.

Le premier changement que l'on constate alors dans le lait aigri est une fermentation alcoolique médiocrement intense, produite par la levure du lactose qui ne fait presque jamais défaut, et en même temps une séparation complète de la caséine, que l'anhydride carbonique transporte vers la surface du liquide.

Au microscope on constate que les lactocoques primitivement présents sont remplacés par des formes plus allongées, tronquées aux extrémités et réunies en chapelet; en même temps le titre de l'acide peut s'abaisser notablement, et tomber par exemple en 12 heures de 8 cm³. à 6 cm³.; cette diminution doit être attribuée à la levure du lactose, qui peut se servir de l'acide lactique libre comme aliment carboné. Par transport à l'abri de l'air cette levure est rapidement supplantée par les ferments lactiques beaucoup plus forts, tout comme dans la culture sélective des lactocoques.

Les vrais lactobacilles n'apparaissent le plus souvent qu'au bout de 2 à 3 jours, et alors, en même temps qu'ils se développent davantage, le titre de l'acide augmente rapidement jusqu'à 20 et même 25 cm³. d'acide normal par 100 cm³. de lait. Une fois que ce degré d'acidité est atteint on n'observe généralement plus d'augmentation, même après plusieurs jours, et, dans les cas où il y a encore augmentation, il est probable que le liquide a été aéré, ce qui a permis aux bactéries du vinaigre de se former et de produire l'acétification de l'alcool.

Tantôt il est aisé d'obtenir des cultures pures des lactobacilles, tantôt la chose est assez difficile, notamment si l'on a affaire à une variété anaérobie; mais il est toujours difficile d'obtenir avec ces cultures pures un degré d'acidité du lait quelque peu élevé; on y réussit le mieux (mais pas toujours) en ensemençant les lactobacilles en même temps qu'un lactocoque, qui sert alors à la première acidification jusqu'à 5 à 8 cm³. Lorsque ce degré est atteint, et que la pression de l'oxygène à suffisamment diminué, ce qui en flacon fermé se produit également sous l'action des lactocoques, les lactobacilles peuvent se développer et acidifier davantage.

Du fait que dans l'expérience décrite on obtient des lactobacilles plus ou moins complètement anaérobies, il résulte déjà que l'on peut s'attendre à trouver plusieurs variétés. En continuant l'examen on reconnaît que

les différences entre les variétés peuvent s'étendre à d'autres caractères encore, et devenir tellement grandes, à un point de vue tant physiologique que morphologique, qu'il semble nécessaire de distinguer des espèces.

Ce sont surtout les dimensions des bâtonnets, le degré de ramification des colonies sur plaques d'agar, la production de mucus, la production ou l'absence d'anhydride carbonique comme produit de fermentation à côté de l'acide lactique, et l'action sur diverses espèces de sucres qui y donnent lieu. Mais plus on pénètre dans ces différences, plus on reconnaît qu'il est difficile de faire les descriptions nécessaires pour donner à d'autres une idée nette de ce que l'on a trouvé [1]); à cause de la grande quantité de formes qui se présentent dans la nature, ou plus exactement peut être dans la culture, et de la petitesse des différences par lesquelles ces formes se distinguent les unes des autres, si l'on ne se bornep as à considérer les extrêmes de la série.

Mais si l'on se contente de décrire ces formes extrêmes, on arrive à distinguer deux groupes, que j'ai appelés antérieurement [2]) *Lactobacillus caucasicus* et *L. longus*. Sans attacher trop d'importance à cette subdivision, je m'y tiendrai cependant, parce que je pense que les faits que j'ai mentionnés sont par là assez bien groupés.

Le groupe *longus* est caractérisé par le fait qu'il n'attaque pas le maltose mais bien le lactose, ce qui fait que dans l'extrait de malt il ne forme pas d'acide ou du moins fort peu. Cultivées dans le lait où une culture préalable de *Lactococcus* a produit 5 à 8 cm³. d'acide lactique par 100 cm³. de lait, les formes de ce groupe produisent encore une fois la même quantité d'acide, de sorte que le titre s'élève jusqu'à 10 à 16 cm³.; mais ce dernier nombre est une exception. Le plus souvent on n'observe pas de dégagement d'anhydride carbonique, mais parfois il s'en produit et il peut même s'en former une telle quantité, qu'on obtient une boisson lactée, mousseuse comme du champagne.

Les formes de *longus* obtenues à 40° sont reliées par une série de transitions à des lactobacilles dont les conditions vitales optimales correspondent à des températures plus basses, mais qui sont plus rares dans le lait.

Le groupe *caucasicus* comprend les lactobacilles qui sont capables de

[1]) On peut s'en convaincre encore plus en lisant les recherches de M. W. Henneberg, Zur Kenntniss der Milchsäurebakterien. Sonderabdruck aus *Zeitschr. f. Spiritusindustrie*, N°. 22—31, 1903. Parey, Berlin.

[2]) Sur les ferments lactiques de l'industrie. Ces *Archives*, (2), 6, 212, 1901.

donner au lait un très haut degré d'acidité. A 37 ou 40° p. ex. on peut titrer au bout de trois jours 20 à 23 cm³. d'acide normal par 100 cm³. de lait. Une fois que cette teneur est atteinte l'acidification s'arrête. Dans ce cas-là aussi il existe une forme parallèle qui, en dehors d'une grande quantité d'acide lactique, forme de l'anhydride carbonique. On ne sait pas encore avec certitude quel est le produit qui, à côté de l'anhydride carbonique, se forme aux dépens de la molécule de lactose, mais il est probable que c'est de l'alcool éthylique. M. G. Bertrand a prouvé (l. c. p. 370) que ces ferments peuvent engendrer en outre de l'acide succinique. On a surtout appris à les connaître par leur présence dans le kefyr, au sujet duquel j'ai déjà écrit antérieurement [1]). Plus tard j'ai pu constater [2]) qu'on ne les trouve pas seulement dans le kefyr, mais que sous notre climat ils peuvent se présenter parfois dans le lait de beurre, le fromage et la levure de boulanger ordinaire.

6. *Yoghurt et maya.*

Les préparations de lait aigri sont employées comme boissons ou mets en tant de pays orientaux, et leur usage date d'une antiquité si haute, qu'on ne saurait douter de leur action hygiénique favorable; d'ailleurs, le fait qu'il s'est constitué diverses sociétés pour tâcher de repandre de nouvelles préparations de ce genre semble indiquer que l'attention des peuples occidentaux est également fixée sur ce point.

Dans les préparations des peuples orientaux aussi bien que dans celles de l'industrie on trouve toujours des ferments lactiques du genre *Lactobacillus*, et généralement aussi *Lactococcus*. Ces ferments lactiques seuls déterminent la nature du „leben raib" d'Egypte [3]), du „yoghurt" de Bulgarie [4]), et probablement aussi du „prostokwacha" et du „véranetz" de Russie, dont parle M. Metchnikoff. Dans le „kefyr" du Caucase, le „koumys" de l'Asie centrale [5]) et le „mazun" d'Arménie [6]), on trouve

---

[1]) Sur le Kefyr. Ces *Archives*, 23, 428, 1891.

[2]) Ferments lactiques de l'industrie; l. c. p. 369.

[3]) *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 16, 65, 1902.

[4]) Massol et Grigoroff, *Revue médicale de la Suisse romande*, 1905, p. 716. Bertrand et Weisweiller, Action du ferment Bulgare sur le lait. *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 20, 977, 1906.

[5]) Pour Kefyr et Koumys, voir Weigmann dans Lafar, *Technische Mykologie*, Bd 2, p. 128, 1905.

[6]) *Centralbl. f. Bacteriol.*, 2te Abt., Bd. 15, p. 577, 1906.

en outre des levures du lactose; mais celles-ci peuvent aussi faire défaut dans certaines circonstances, sans que par là le caractère proprement dit de ces boissons soit perdu.

Tous les autres microbes, dont il est question dans la bibliographie comme existant dans ces boissons ou dans leur ferments, tels que *Oidium*, *Mucor*, d'autres moisissures, torule, levure rouge, bactéries acétifiantes, ferment butyrique, bactéries protéolytiques, n'existent que si la préparation a été défectueuse, de sorte que l'on peut dire que dans tous les cas examinés c'est une fermentation lactique pure qui est l'essentiel, et que parfois aussi on désire ou on tolère une fermentation alcoolique [1]).

Aussi, dans les préparations industrielles dont le yoghurt est la base, on ne cultive que des ferments lactiques. J'ai examiné une de ces préparations, que l'on vend sous le nom de „maya" [2]) ou ferment bulgare, et sur laquelle M. le Dr. DE LINT, de Scheveningue, a attiré mon attention.

Ce „ferment" intéressant est une poudre jaunâtre, à forte réaction acide, qui se compose, d'après l'examen chimique, microscopique et bactériologique, de caséine, acide lactique, graisse et bactéries lactiques; ce n'est apparemment pas autre chose que du yoghurt évaporé à basse température, probablement dans le vide. Pour ce qui est du yoghurt lui-même, voici comment on prescrit sa préparation au moyen du ferment, qui d'après mon expérience réussit fort bien.

On évapore du lait jusqu'à le réduire de volume de moitié, on le refroidit (jusqu'à une température qui n'est pas indiquée; j'ai choisi moi-même 40°, parce que j'ai reconnu que 45° était trop haut et 37°

[1]) Pour quelqu'un qui ne s'y connaît pas, l'étude de la bibliographie conduit au résultat contraire; beaucoup de descriptions microbiologiques de ces produits ont été faites par des commençants, qui ne connaissaient pas assez les propriétés des ferments lactiques et attribuaient une importance exagérée aux impuretés.

[2]) L'étiquette porte: Maya bulgare, Société de la maya bulgare, GARNIER & CIE., Paris, 16 Rue Popincourt. La Société de Pury, Montreux, lance dans le commerce un ferment analogue, sous le nom de „maya bacilline", et la Société HENNEBERG, Genève, livre comme „lacticose" une préparation liquide. On peut en outre se procurer à Paris: la Lactobacilline de METCHNIKOFF dans „Le Ferment", Fournisseur de l'Assistance publique, 77 Rue Denfert-Rochereau (les préparations de cette firme font très bonne impression). La „Biolactyle de TOURNIER" et le „Bouillon paralactique de TISSIER" se vendent à Paris, mais l'adresse m'est inconnue.

trop bas), et sur un volume de 250 cm³. on ajoute la quantité de ferment que peut contenir une petite cuiller qui accompagne la préparation. Déjà au bout de six heures environ le lait commence à se cailler manifestement; au bout de 24 heures j'ai titré 12 cm³., et après 3 × 24 heures 20 à 23 cm³. d'acide lactique normal par 100 cm³. de lait évaporé; celui-ci est maintenant transformé en yoghurt.

Comme un titre de 10 cm³. correspond à 0,9 % d'acide lactique, le titre de 20 correspond à un peu moins de 2 % du lactose disparu. Supposant que le lait évaporé contient environ 9,6 % de sucre de lait, il en résulte que 7 % de ce sucre restent encore inaltérés. Il est évident que la caséine est caillée et le tout est transformé en une masse solide, mais tendre, d'une saveur fortement sucrée.

D'ailleurs, l'évaporation du lait n'est pas nécessaire, mais le yoghurt préparé au moyen de lait ordinaire reste plus liquide, et puisque le degré d'acidification y est tout aussi grand que dans la matière évaporée, il ne resterait de la quantité primitive de lactose, c. à d. des 4,8%, que 2,5% environ, de sorte que le goût sucré en est beaucoup moins prononcé.

Lorsqu'on a preparé le yoghurt de la façon décrite, à l'air libre, et qu'on l'inocule dans une nouvelle quantité de lait, on commence par obtenir de nouveau du yoghurt avec le même titre d'acidité que la première fois. Mais, si l'on répète les transports, j'ai constaté, après 3 ou 4 inoculations, qu'il se présente des difficultés et qu'il faut employer des quantités de matière plus grandes pour que l'acidification continue. L'expérience réussissait bien mieux quand le yoghurt était préparé dans un flacon entièrement rempli et bouché; on peut alors répéter les transports plus souvent, mais j'ignore si cela continuerait à la longue. Il semble qu'ici aussi la difficulté réside dans un choix judicieux de la pression de l'oxygène, à laquelle les bactéries lactiques actives conservent leurs propriétés sans modification; et cette difficulté est accrue par la présence de deux formes différentes, dont les optima de température et de pression sont différents.

De ces deux formes, l'une est de nouveau un *Lactococcus*, l'autre un *Lactobacillus*.

Le premier s'écarte un peu du *Lactococcus* ordinaire en ce que les articles en sont plus étirés et rappellent de courts bâtonnets, et aussi en ce que l'optimum de température pour la croissance est plus élevé: cet optimum est plus rapproché de 37° que de 30°. Cette forme fait donc à un certain point de vue la transition à un *Lactobacillus*. Il fut

très facile de l'isoler, même à 30°, sur des plaques d'agar au lait.

Quant à la deuxième espèce, la véritable *Lactobacillus* du yoghurt, il fut assez difficile de l'isoler sur des plaques d'agar au lait, plus facile au contraire sur des plaques d'agar à l'extrait de malt. On trouve dans la bibliographie que M. Grigoroff lui a donné le nom de *Bacillus Massol*, mais cette dénomination me paraît superflue, parce que les caractères s'accordent bien avec ceux des bacilles du kefyr, qui existent aussi dans notre entourage, p. ex. dans la levure et dans le lait de beurre, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer antérieurement. Ensemencés dans du lait un peu aigre, ils peuvent y produire, sans l'aide d'autres bactéries, le haut degré d'acidité susmentionné. Il ne se dégage pas d'anhydride carbonique et le goût du produit obtenu est très pur, bien qu'il semble qu'avec une teneur pareille en acide la graisse doive commencer à se décomposer.

M. Metchnikoff attribue à l'emploi du yoghurt une action très favorable sur l'organisme, par la diminution des phénomènes d'auto-intoxication provenant du canal intestinal; il explique cette action en admettant que le *Lactobacillus* du yoghurt conserve son activité dans l'intestin, après avoir passé l'estomac, et empêche la formation des produits occasionnant l'auto-intoxication, et provenant d'autres bactéries [1]). Je ne doute pas que l'acide lactique puisse avoir en certains cas une pareille action, mais je tiens pour fort peu probable que la présence des bactéries lactiques provenant du yoghurt soit nécessaire dans le canal intestinal; et cela en premier lieu parce que les intestins contiennent déjà des ferments lactiques de plusieurs espèces, même sans l'emploi de yoghurt ou d'autres préparations de lait aigri; et en second lieu parce que les conditions de formation d'acide lactique par les ferments lactiques actifs n'existent pas dans l'intestin, ou du moins ces conditions y sont très désavantageuses.

Pour ce qui est du premier point, je citerai les expériences suivantes. Si l'on infecte du lait stérile avec des déjections de diverse provenance (homme, bétail), et qu'on le traite ensuite comme je l'ai décrit anté-

[1]) Quelques remarques sur le lait aigri. Rémy, Paris 1907. Dans cette brochure, M. Metchnikoff pose diverses assertions, mais n'en donne pas de preuves concluantes. D'ailleurs, sa description bactériologique à la page 26 est peu claire et étrange. L'ouvrage développé et intéressant du Dr. A. Combe, L'autoïntoxication intestinale, Paris, 1907, n'est pas non plus tout à fait convaincant au point de vue microbiologique.

rieurement pour la culture sélective de *Lactococcus*, c. à d. à l'abri de l'air et à une température comprise entre 23 et 26° on le soumette à des transports successifs, on obtient réellement le genre de microbes en question, au moyen duquel on peut tout aussi bien aigrir la crême qu'avec les meilleures cultures préparées comme je l'ai dit plus haut.

Si l'on infecte de la même façon du lait stérile et qu'on l'expose aux conditions vitales décisives pour *Lactobacillus*, c. à d. qu'on cultive entre 40 et 45° à l'abri de l'air, il se produit d'abord une fermentation due à *coli*, et puis, ou en même temps, on obtient souvent aussi une fermentation butyrique, mais pas du tout de fermentation lactique, qui devrait pourtant se produire inévitablement si les ferments lactiques étaient présents en quantité relativement grande. Ce n'est que par des passages successifs qu'on obtient le *Lactobacillus*, qui donne en peu de temps un titre d'acidité de 10 à 13 cm³. d'acide normal.

Il n'y a donc pas à en douter, les matières fécales normales contiennent déjà le *Lactobacillus* et le *Lactococcus*. Ils sont rares cependant et n'appartiennent pas du tout, comme le *coli*, à la flore intestinale proprement dite, mais à la flore accidentelle, qui se compose de tout ce qui est introduit et est en état de passer l'estomac et l'intestin en restant vivant, mais sans se multiplier. Il semble qu'il n'y ait pas lieu de leur attribuer une action de quelque importance.

Quant au second point, la question de savoir pourquoi, dans le canal intestinal, les conditions nécessaires à la croissance des ferments lactiques actifs font défaut, la réponse est celle-ci, que le contenu de la partie de l'intestin la plus importante dans nos considérations présente une réaction alcaline, et les sucres qui s'y forment ou y sont apportés, pour autant que la paroi intestinale ne les absorbe pas, seront inévitablement attaqués par *coli*, qui dans ces conditions est le plus fort et refoule tous ses concurrents.

Comment se fait-il que *coli* (et *aërogenes*) l'emportent ici si complètement sur les ferments lactiques? A mon avis, cela s'explique par le fait important, et dont on n'a pourtant pas suffisamment tenu compte, que les espèces mentionnées en premier lieu peuvent parfaitement se nourrir uniquement de peptone et se multiplier aux dépens de cette substance, alors que les ferments lactiques actifs ne possèdent pas du tout ce pouvoir et ont encore besoin d'un hydrate de carbone pour leur nourriture.

Si l'on songe en outre qu'en présence d'un hydrate de carbone le coli peut encore se nourrir d'autres sources d'azote que de peptone, p. ex.

d'amines et de sels ammoniacaux, tandis que les ferments lactiques actifs ne le peuvent pas et exigent des peptones comme nourriture azotée, il est clair que pratiquement l'intestin contient partout une nourriture convenable pour les diverses formes de *coli*, et que ce microbe s'empare infailliblement de cette nourriture aux quelques endroits où elle serait suffisante aussi pour les ferments lactiques. Là où il n'y a que des peptones, le *coli* contribuera en outre à élever la réaction déjà alcaline du contenu intestinal, et rendra par là les conditions vitales plus défavorables encore, non pas pour lui-même, mais pour les ferments lactiques.

Il est donc clair que dans le canal intestinal il peut exister une flore de *coli*, mais pas de flore de microbes lactiques.

Les déjections à coloration jaune des enfants pendant la période d'allaitement peut servir de preuve à notre manière de voir. On reconnaît au microscope que leur masse est constituée presque entièrement par des bactéries, dont de beaucoup le plus grand nombre sont des *coli* [1]; il y a bien aussi des ferments lactiques, mais comme ci-dessus leur nombre est très restreint. Ce fait prend une signification particulière si l'on songe que Escherich, qui a découvert les bacilles *coli*, précisément dans les faeces d'enfants allaités, a prouvé que cet état existe déjà immédiatement en arrière de l'estomac du nourrisson, où *coli* et *aërogenes* prédominent, ce qui, en rapport avec ce qui précède, conduit nécessairement à la conclusion, que même aux endroits de l'intestin où on s'attendrait surtout à trouver une flore lactique, cette flore ne peut se maintenir.

Il est incontestable que l'action fortement désinfectante du suc gastrique joue un certain rôle, puisque l'acide chlorhydrique arrête déjà le développement des ferments lactiques pour un titre d'acidité bien plus bas que le titre nocif de l'acide lactique; mais une bien plus petite quantité d'alcali suffit pour le neutraliser, ce qui n'est pas indifférent pour *coli*, qui peut produire cet alcali.

Pour autant que l'hypothèse de Metchnikoff et Combe, suivant laquelle le yoghurt, ou d'autres préparations de lait aigri, empêchent l'autoïntoxication venant du canal intestinal, est exacte, il semble donc établi que l'on doit songer plutôt à l'influence de la diète lactée et de

[1]) Chez les divers enfants ce ne sont pas toujours les mêmes variétés; ce sont parfois des formes ne donnant pas de fermentation et ressemblant en apparence à *Lactobacillus*, pour lequel j'ai réellement pris autrefois de pareilles bactéries.

l'acide libre absorbé avec le lait qu'à une flore bactérienne spécifique du canal intestinal. Mais ces deux auteurs n'ont pas examiné jusqu'à quel point la diminution d'indol et de phénol (c'est la quantité de ces produits que l'on considère comme mesure de l'autoïntoxication), qui paraît être démontrée, diffère, dans le cas d'une alimentation par des préparations de lait aigri au lieu de viande, de ce qu'elle est quand on ne fait pas usage de lait aigri; c'est pourtant là, à mon avis, le véritable point intéressant.

Admettant que les préparations aigries méritent réellement la préférence, je crois qu'il doit être possible, surtout en Hollande, d'arriver au but d'une façon tout aussi simple en faisant usage de bon lait de beurre qu'en recourant à divers ferments exotiques, dont la description fait l'impression que ceux qui les préparent ne connaissent pas assez les phénomènes généraux de la fermentation lactique dans le lait.

Ainsi donc, bien que je ne voie pas de différence essentielle entre l'emploi de lait de beurre et de yoghurt, il est établi que cette dernière préparation peut s'obtenir bien vite et d'une façon très simple. Mais il ne faut pas oublier que le yoghurt peut s'acidifier aisément jusqu'à un titre nocif, ce qui n'a pas lieu, ou du moins a lieu beaucoup plus difficilement pour le lait de beurre.

Résumant tout ce qui précède, j'arrive à la conclusion suivante.

Les microbes du lait se rangent et trois flores, que l'on peut appeler *cryo-* (5—20°), *méso-* (20—35°) et *thermoflore* (35—45°).

Les microbes les plus caractéristiques de la cryoflore aérobie sont les différentes variétés du *Bacillus aromaticus.*

On peut distinguer dans le lait non aéré trois formes de fermentation lactique, déterminées par la température, savoir: à très basse température la fermentation mucilagineuse; à température moyenne, la fermentation ordinaire, produite par *Lactococcus*; et à une température relativement élevée la fermentation occasionnée par *Lactobacillus.*

La culture sélective des microbes de la fermentation lactique mucilagineuse réussit en cultivant de la levure de boulanger à l'abri de l'air, entre 15° et 18°, dans de l'extrait de malt, et transportant dans du lait bouilli ou du petit-lait, à 25 ou 30°. Le titre d'acide obtenu par cette fermentation reste bas et ne dépasse pas 3 à 5 cm³. d'acide normal par 100 cm³.

La culture sélective de *Lactococcus lactis* se fait en laissant s'aigrir

du lait à 20 ou 25° dans un flacon fermé, et en transportant à diverses reprises dans du lait bouilli, à la même température. Les colonies de *Lactococcus lactis* ainsi obtenues sont le plus souvent anaérobies, mais spécifiquement elles ne se distinguent pas des formes plutôt aérobies, que l'on peut obtenir par la même épreuve. Le titre d'acide reste le plus souvent voisin de 8 cm³. d'acide normal par 100 cm³. de lait, mais il peut atteindre 10 à 12 cm³.

La culture sélective de *Lactobacillus* réussit le mieux en cultivant du lait de beurre à l'abri de l'air, à 37 ou 40°, et transportant dans du lait bouilli à plus de 30°. Le degré d'acidité peut atteindre 18 à 23 cm³. d'acide normal par 100 cm³. de lait.

Les ferments lactiques actifs sont très variables; on a reconnu comme facteurs de variation héréditairement stable: la culture sous pression d'oxygène trop élevée ou trop basse, et la culture à une température supérieure à l'optimum de croissance.

Les ferments lactiques ne manquent pas dans la flore intestinale, mais leur rôle n'est que secondaire.

Il n'y a aucune différence importante entre les ferments lactiques orientaux et occidentaux.

Le yoghurt et d'autres préparations analogues du lait aigri méritent l'attention des hygiénistes, mais pas plus que notre lait de beurre.

SUR LA PHAGOCYTOSE,

PAR

H. J. HAMBURGER et E. HEKMA.

---

1. Introduction et méthode d'examen.

Les recherches suivantes sont la continuation de celles qu'un d'entre nous [1]) a commencées il y a plusieurs années, et qui avaient pour but de faire connaître l'influence que des solutions de diverses concentrations exercent sur les globules rouges du sang et sur d'autres cellules. Cette étude se bornait essentiellement à déterminer les modifications chimiques et volumétriques que les cellules subissent sous l'influence d'un changement de milieu, et à trouver l'importance de ces modifications pour les diverses fonctions de l'organisme. Mais jusqu'ici l'*influence de ces agents sur la vie de la cellule elle-même* n'a pas encore été soumise à un examen systématique, bien que le projet d'une pareille étude eût déjà été élaboré et que la méthode eût fait ses preuves [2]). Une pareille étude a incontestablement son importance. D'abord, parce qu'elle donne plus de valeur aux premières recherches, chimiques et volumétriques, et ensuite, parce que les phénomènes que l'on observe quand on fait agir des solutions sans danger pour la vie sont au fond des réactions par lesquelles il doit être possible, en somme, de pénétrer plus avant dans la connaissance de la structure chimique du contenu cellulaire vivant. Les globules rouges, qui servirent à la plupart des recherches chimiques et volumétriques, ne se prêtent toutefois pas à l'étude de l'influence de ces agents, parce qu'ils ne nous offrent pas

---

[1]) Hamburger, *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 29 déc. 1883.

[2]) Hamburger, Het gedrag van witte bloedlichaampjes tegenover cyaankalium. Bijdrage tot de kennis der celpermeabiliteit. Livre jubilaire de Rosenstein, 1902.

de critérium bien certain de la vie, et qu'ils permettent encore bien moins de doser leur fonctions vitales.

Voila pourquoi nous avons songé à un autre objet d'épreuve, et nous avons choisi les phagocytes. Et d'abord on a affaire ici à de simples cellules isolées, dont on peut observer non seulement l'échange chimique avec leur milieu naturel, mais dont on peut même suivre quantitativement le cours de la vie. Ces cellules méritent d'ailleurs notre attention parce que la phagocytose joue un rôle important dans la vie. On n'a qu'à songer à son rôle dans la lutte des organismes contre les microbes, mis en lumière par M. METCHNIKOFF, qui a défendu sa manière de voir avec une sagacité et une énergie admirables, sans parler du rôle que le même savant lui attribue dans l'organisme sain. Il doit donc être de toute importance de mieux faire connaître les conditions vitales des cellules; or, tout récemment encore, M METCHNIKOFF a constaté avec regret, dans une conférence qu'il fit devant les étudiants de l'Université d'Amsterdam [1]), que nous ne connaissons presque rien de ces conditions.

Notre méthode d'examen consistait en ceci, que nous transportions des globules blancs du sang de cheval dans divers milieux et que nous les mettions en contact avec des particules de charbon: nous déterminions quelle quantité pourcent des leucocytes absorbaient des particules charbonneuses. *Ce pourcentage donnait la mesure du degré de phagocytose et fournissait une expression de l'influence des divers agents sur cette fonction vitale.*

On part ainsi du principe que le pouvoir phagocytaire des divers phagocytes présents dans le milieu est différent; il s'ensuit qu'à mesure que l'agent a une influence plus désavantageuse, le nombre des phagocytes capables d'absorber du charbon devient de plus en plus petit.

---

[1]) Le sujet de cette conférence était: Réactions phagocytaires. Il dit: „Nous ne sommes qu'au début. Lorsqu'on connaîtra mieux *la physiologie des phagocytes* (nous soulignons) on cherchera des méthodes pour augmenter l'activité de ces éléments dans la lutte contre les microbes, et on cherchera d'autres pour préserver contre l'attaque des phagocytes les cellules nobles de notre corps. En poursuivant ce but, il faudra tenir compte de ce que les phagocytes sont non seulement les destructeurs des microbes, mais qu'ils sont capables aussi de s'incorporer des poisons solubles et de les rendre inoffensifs. Leur rôle n'en devient que plus important."

Nous avons choisi une substance indifférente et pas de bactéries, parce que le phénomène deviendrait trop compliqué dans ce dernier cas. Qu'on se rappelle le fait, établi dans ces derniers temps, que la plupart des bactéries ne peuvent être absorbées par les phagocytes qu'après avoir subi une certaine préparation [1]). Il en résulte que non seulement l'agent comme tel fera sentir son influence sur le degré de la phagocytose, mais encore le degré de cette préparation. Il vient s'y ajouter que les bactéries peuvent élaborer des poisons contrariant la phagocytose; cela constitue un nouveau facteur.

Si nous avons pris comme matière indifférente du charbon et non les grains de carmin usuels, c'est parce que l'absorption de charbon est d'une constatation plus aisée et plus certaine. C'est pour cette raison qu'antérieurement déjà, dans ses recherches sur l'influence de l'acide carbonique [2]) et de l'acide cyanhydrique [3]) sur la phagocytose, l'un de nous donna la préférence au charbon.

Les leucocytes que nous avons employés provenaient comme avant de sang de cheval [4]). Ils en furent isolés en défibrinant le sang en flacon fermé au moyen d'éclats de verre, puis en faisant passer la masse par un tissu de mousseline et en l'abandonnant ensuite à elle-même pendant peu de temps. Les globules rouges se déposent, tandis que le sérum, qui surnage, contient tous les leucocytes. Si on enlève donc ce liquide trouble, on obtient une suspension de leucocytes. On peut rendre cette suspension plus riche en leucocytes en la centrifugeant, enlevant ensuite une grande partie du sérum clair, et distribuant dans le sérum restant les leucocytes restés au fond.

---

[1]) Wright and Douglas, *Proc. Roy. Soc.*, 72, 357, 1903; et des mémoires subséquents, faits sous la direction de M. Wright. Voir aussi Hektoen and Rüdiger, *Journ. of Infect. diseases*, 2, 128, 1905, et d'autres mémoires faits sous la direction de M. Hektoen.

[2]) Hamburger, Virchow's *Archiv.*, 156, 329, 1899. Osmot. Druck u. Ionenlehre, 1, p. 416.

[3]) Hamburger. Het gedrag van witte bloedlichaampjes tegenover cyaankalium. Livre jubilaire de Rosenstein, 1902.

[4]) Il était difficile de se procurer régulièrement du sang de cheval à Groningue. M. K. Hoefnagel, directeur de l'abattoir d'Utrecht, eut l'obligeance de nous venir en aide d'une façon efficace, ce dont nous lui sommes très reconnaissants.

On trouvera dans un travail plus développé [1]) de plus amples détails sur la méthode, ainsi que sur la façon dont le charbon fut préparé, comment il fut mis en contact avec les leucocytes et comment nous déterminions le pourcentage des cellules contenant du charbon.

---

2. Influence d'une addition d'eau sur la phagocytose.

Nous avons examiné en premier lieu quelle influence l'addition d'eau exerce sur la phagocytose.

A cet effet nous avons mélangé des quantités égales de suspension de leucocytes avec du sérum, préalablement étendu d'eau en quantités connues. Le tableau suivant contient les résultats d'une des séries d'expériences; il n'aura pas besoin d'explications.

Tableau I.

Influence d'une diminution de concentration du sérum.

Sérum étendu de	Nombre de globules blancs examinés	Nombre de globules ayant absorbé du C.	Pourcentage des globules contenant du C.	Diminution du pouvoir phagocytaire
0 % d'eau	886	331	**37**	
20 „	754	246	32	13,5 %
50 „	732	154	21	43,2 „
100 „	636	81	12½	66,2 „
140 „	530	0	0	
200 „	546	0	0	

On voit par ce tableau que dans du sérum non additionné d'eau 331

[1]) Dans *Biochemische Zeitschrift*. Voir aussi Hamburger, Osmot. Druck und Ionenlehre, 1, p. 401.

des 886 leucocytes, soit 37 % avaient absorbé du charbon [1]). Il suffit d'ajouter 20 % d'eau au sérum pour abaisser de 13½ % le pouvoir phagocytaire. Supposant qu'il y ait proportionnalité entre ce pouvoir et la quantité d'eau ajoutée, on trouve qu'en ajoutant 5 % d'eau la diminution du pouvoir phagocytaire serait $\frac{5}{20} \times 13{,}5\ \% = 3{,}4\ \%$. C'est à dire que *si le liquide sanguin subit une diminution de concentration osmotique de 5 %, une diminution qui peut se présenter journellement chez un individu sain* [2]), *le pouvoir phagocytaire s'abaisse d'environ* 3,4 %.

Malgré cette grande sensibilité des phagocytes pour l'augmentation de la teneur en eau, le tableau nous apprend qu'il y a cependant de nombreux phagocytes qui résistent à une dilution de leur sérum avec 100 % d'eau, une dilution qui doit produire, d'après des expériences antérieures, un gonflement des cellules de bien plus de 30 % du volume primitif [3]).

Demandons-nous maintenant si cette diminution de la phagocytose est persistante.

Pour répondre à cette question, nous avons fait revenir les globules blancs dans le sérum non dilué, après les avoir soumis à l'influence des diverses dilutions, et nous avons déterminé à nouveau leur pouvoir absorbant pour le charbon.

---

[1]) Nous ferons remarquer ici qu'à proprement parler le nombre de phagocytes pour cent est beaucoup plus petit dans le sang en circulation, et aussi dans le sang défibriné. Mais dans nos expériences nous avons eu recours à un artifice par lequel il y avait beaucoup de phagocytes parmi les leucocytes examinés. Cet artifice est basé sur ce principe que de tous les leucocytes ce sont les phagocytes qui se déposent le plus rapidement. Après cette remarque il n'y aura rien d'étonnant à ce que dans d'autres séries d'expériences le pourcentage du nombre de phagocytes du sérum normal contenant des particules charbonneuses soit différent.

[2]) Voir e. a. Koeppe, Pflüger's *Archiv.*, 62, 567, 1896. Dans une de ses expériences M. Koeppe trouve un abaissement d'au moins 10 % au-dessous de la pression osmotique moyenne.

[3]) Hamburger, *Archiv f.* (*Anat. u.*) *Physiol.*, 1898, p. 317.

Tableau II.

Phagocytes transportés dans le sérum normal après action du sérum dilué.

Sérum étendu de	Nombre de globules blancs examinés	Nombre de globules ayant absorbé du C.	Pourcentage des globules contenant du charbon dans le sérum normal
0 % d'eau	500	105	**21**
20 „	500	99	19,8
50 „	500	107	21,4
70 „	500	96	19,2
100 „	500	78	15,6
200 „	500	61	12,2

Il résulte de ce tableau que les phagocytes qui ont séjourné dans du sérum étendu de 20 % ou 50 % d'eau, dilutions qui, d'après la série d'expériences précédente, réduisent respectivement de 13,5 % et de 13,2 % le pouvoir phagocytaire, *reprennent complètement leur pouvoir primitif* quand on les transporte de nouveau dans du sérum normal.

L'addition de 100 % d'eau au sérum cause un préjudice persistant à une partie des phagocytes; ce préjudice est plus notable encore quand on ajoute 200 % d'eau. Et cependant il est bien frappant de voir que plus de 50 % des phagocytes qui avaient été placés dans du sérum avec 200 % d'eau, où aucun phagocyte n'absorbait plus de charbon, se sont rétablis quand ils sont revenus dans le sérum primitif.

La plupart des phagocytes peuvent donc supporter une quantité d'eau très considérable, sans perdre définitivement leur pouvoir phagocytaire [1]).

[1]) Il y a lieu de se demander de quoi cela dépend qu'un phagocyte puisse récupérer son pouvoir phagocytaire. Il est possible, même probable, que tout comme pour les globules rouges c'est la perte de substance cellulaire qui est décisive. On se rappellera que parmi les globules rouges il y en a toujours quelques-uns qui perdent leur contenu lorsque le sérum est mélangé de 70 % d'eau (HAMBURGER, *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 26 mars 1885); ce

Il est remarquable que le *maximum* de résistance est plus fort pour les phagocytes que pour les érythrocytes. Car si l'on étend du sérum de cheval de 200 % d'eau, *tous* les érythrocytes meurent, et des phagocytes pas même la moitié.

III. Influence de l'enlèvement d'eau sur la phagocytose.

Tout comme l'effet de l'addition d'eau nous avons étudié celui d'un enlèvement d'eau. Dans ce but nous avons dissous dans du sérum diverses quantités de sel marin, savoir 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 % et plus. Le tableau suivant apprend l'influence de cette addition sur la phagocytose.

---

sont les moins résistants. S'il y a 100 % d'eau, le nombre des érythrocytes détruits est plus grand. Si l'on remplace le sérum à 100 % d'eau par le sérum non dilué, les globules qui n'ont pas perdu de contenu rouge se rétablissent complètement; de sphériques qu'elles étaient devenues, elles redeviennent des disques biconvexes, et s'agglomèrent de nouveau comme des rouleaux de monnaie.

Mais ce ne sont que les cellules n'ayant pas perdu de matière colorante qui se comportent ainsi. Celles qui ont perdu de leur contenu ne peuvent pas se restaurer. Or, l'examen microscopique nous a réellement appris que parmi les phagocytes il y en a quelques-uns qui perdent leur contenu dans du sérum additionné de 70 % d'eau. On voit alors une masse granuleuse à côté des cellules. En faisant agir du sérum avec 100 % d'eau, on voit que le nombre des leucocytes qui ont perdu de leur contenu granuleux est plus grand. Il est tout naturel qu'après transport dans du sérum normal de pareilles cellules ne sont plus en état d'absorber du charbon. Il serait toutefois difficile d'établir ceci avec certitude, car il arrivera aisément que dans ce transport on dissémine le contenu granuleux adjacent, et on perd alors le critérium permettant de distinguer entre un phagocyte normal et un phagocyte qui a perdu de son contenu cellulaire. Mais, vu la grande analogie qui existe entre globules rouges et blancs, aussi bien au point de vue de la perméabilité qu'au point de vue de la pression osmotique du contenu, et même du volume relatif occupé par le contenu aqueux (Osmot. Druck u. Ionenlehre, I, 401—435), on ne risque certes pas fort de se tromper en admettant que le même liquide, qui produit l'effusion de matière colorante chez les globules rouges les moins résistants, suspend aussi irréparablement le pouvoir phagocytaire.

Tableau III.

Influence d'une augmentation de concentration du sérum.

Dissous dans le sérum	Concentration de *NaCl* dans le sérum	Pourcentage des leucocytes contenant du C.	Diminution du pouvoir phagocytaire.
0 % *NaCl*	*NaCl* 0,9 %	$\frac{208}{832} \times 100 = \mathbf{26}$ %	
0,1 „	„ 1	$\frac{184}{874} \times 100 = 21,5$	17,3 %
0,2 „	„ 1,1	$\frac{184}{1005} \times 100 = 18,3$	29,6
0,3 „	„ 1,2	$\frac{76}{941} \times 100 = 8$	69,2
0,4 „	„ 1,3	$\frac{43}{793} \times 100 = 5,4$	79,2

On voit que l'influence nuisible est très considérable, bien plus considérable que celle d'une diminution de la concentration osmotique. En effet, nous avons vu tantôt qu'une dilution du sérum par 20 % d'eau produisait un abaissement du pouvoir phagocytaire de 13,5 %; ici nous voyons qu'une augmentation de la concentration osmotique de 10 % seulement produit un abaissement du pouvoir phagocytaire de 17,3 %. Cette influence doit déjà se faire sentir entre les limites physiologiques dans lesquelles varie la pression osmotique du sérum d'un individu normal. En effet, il arrive journellement que chez un individu normal la pression osmotique du liquide sanguin est augmentée de celle de 0,1 % de sel marin, même quelques heures après le repas [1]).

Tout comme dans le cas des expériences relatives à une diminution

[1]) Koeppe, *loc. cit.*

D. Schoute. Het physisch-chemisch onderzoek van menschelijk bloed in de kliniek. Dissertation, Groningue, 1903.

Voir aussi Osmot. Druck u. Ionenlehre, I, 540 et suiv.; II, 279 et 310 et suiv.

de la pression osmotique, nous pouvons nous demander ici si cette diminution du pouvoir phagocytaire peut se restaurer par nouveau transport des globules blancs dans le sérum primitif. Le tableau IV donne la réponse à cette question.

Tableau IV.

Après l'action du sérum de concentration plus élevée, les leucocytes furent remis dans du sérum normal.

Dissous dans le sérum	Après retour dans le sérum normal le pouvoir phagocytaire est redevenu
0 % *NaCl*	$\frac{273}{700} \times 100 = \mathbf{39}\,\%$
0,2 „	$\frac{246}{646} \times 100 = 38{,}4$
0,7 „	$\frac{226}{685} \times 100 = 33$
1,2 „	$\frac{170}{567} \times 100 = 30$
1,5 „	$\frac{149}{713} \times 100 = 21$
2 „	$\frac{87}{625} \times 100 = 14$
3 „	$\frac{57}{590} \times 100 = 9$

On voit qu'après l'action du sérum auquel on avait ajouté 0,2 % de sel marin, un liquide qui abaisse de 29,6 % le pouvoir phagocytaire, le retour dans le sérum normal fait remonter ce pouvoir à sa valeur primitive. Mais l'action d'un sérum additionné de 0,7 % *NaCl* laisse une diminution permanente de la phagocytose. Cette diminution est toutefois très petite si l'on songe que dans le sérum + 0,7 % *NaCl* aucun phagocyte n'absorbe du charbon, de sorte que la phagocytose y est temporairement tout à fait paralysée.

Ces milieux concentrés n'avaient agi qu'une demi-heure sur les

phagocytes. Cette durée suffit évidemment aux petites cellules pour se mettre en équilibre avec leur nouveau milieu; on peut toutefois se demander *si le pouvoir phagocytaire serait revenu à la valeur normale si l'action avait eu une durée plus longue.* Cette question est surtout importante pour la vie normale, où une augmentation de la concentration osmotique dure parfois plus d'une demi-heure. C'est en vue de nouvelles expériences, pour répondre à cette question, et où les leucocytes subiraient une action de plus longue durée, que je ne dissolvai que 0,1 à 0,2 % *NaCl* dans le sérum; il n'y a pas dans le corps de concentrations osmotiques plus élevées. Ce sérum de concentration osmotique relativement élevé, nous l'avons fait agir pendant 2, 24 et 48 heures, après quoi nous avons ramené les leucocytes dans le sérum normal. Il est vrai que nous avons constaté que le pouvoir phagocytaire avait diminué après 24 et 48 heures, mais nous avions constaté la *même* diminution chez des phagocytes qui avaient séjourné respectivement pendant 24 et 48 heures dans le sérum *normal.* Un séjour plus long dans un sérum dont la concentration était augmentée n'avait donc pas eu une influence nuisible *permanente* sur le pouvoir phagocytaire.

On peut donc conclure qu'une augmentation de la concentration osmotique du liquide sanguin d'un individu vivant, tout comme une diminution d'ailleurs, exerce une influence nuisible sur le pouvoir phagocytaire, mais que cette influence peut être restaurée; car si la pression osmotique redevient normale les phagocytes reprennent complètement leur pouvoir phagocytaire.

Si l'on peut déduire de ce que les phagocytes nous ont montré ici ce que feront aussi d'autres cellules à parois à peu près semiperméables, on pourra tirer des expériences II et III cette conclusion, *que la fonction vitale des cellules est considérablement influencée par de petites fluctuations dans la concentration osmotique du milieu, et par conséquent aussi de celle des cellules elles-mêmes.*

IV. Influence de solutions salines simples.

1. *Solutions de chlorure de sodium.*

On peut se demander maintenant à quoi il faut attribuer la diminution de la fonction vitale observée, à la modification de la quantité

d'eau en elle-même ou à la variation de la concentration d'une ou plusieurs substances dissoutes.

Pour examiner systématiquement cette question, nous aurions pu ramener, dans le sérum dilué, divers éléments constitutifs à tour de rôle à leur concentration primitive, et voir jusqu'à quel point la phagocytose se trouve par là améliorée. Mais, comme nous avions constaté entretemps que dans une solution pure de *NaCl* de 0,9 % les phagocytes absorbent le charbon à peu près tout aussi bien que dans le sérum normal, cela nous fit abandonner cette méthode d'expérimentation [1]).

En cet état de choses, pour connaître l'influence d'une modification de la concentration osmotique par l'eau comme telle, il était tout indiqué d'observer la phagocytose dans des solutions de *NaCl* diversement concentrées.

Le tableau V suivant donne un aperçu de l'influence de solutions étendues de *NaCl* sur la phagocytose.

---

[1]) Disons en passant qu'après tout ce que M. Loeb et d'autres auteurs (J. Loeb, *Amer. Journ. of Physiol.*, 3, 327 et 383, 1900; 5, 362, 1901; Pflüger's *Archiv*, 80, 229, 1900 Lingle, *Amer. Journ. of Physiol.*, 4, 265, 1900. Miss Moore, *ibid.*, 4, 386 etc., 1900) ont communiqué au sujet de l'action toxique d'une solution de sel marin pur sur la vie de jeunes larves aquatiques et sur les phénomènes vitaux des animaux supérieurs, tels que le fonctionnement du cœur et le mouvement intestinal, nous étions assez étonnés tout d'abord de constater qu'une solution de *NaCl* est presque tout à fait inoffensive pour les phagocytes. Cependant cette contradiction peut s'expliquer. Lorsqu'une cellule est entourée d'une simple solution isotonique de sel, deux choses peuvent se présenter. Ou bien il s'opère un échange d'ions: dans ce cas la constitution chimique de la cellule se modifie et la cellule est troublée dans certaines de ses fonctions vitales. Il en est ainsi pour les larves de fundulus, pour le muscle cardiaque et le muscle de l'intestin. Il faut alors une addition d'ions déterminés pour ramener à son état normal la structure chimique de la cellule. Mais, si la cellule n'est pas perméable pour les ions ou l'est peu, une solution isotonique pure de sel marin ne produira presqu'aucune modification dans la structure chimique de la cellule. Tel est le cas pour les globules blancs, dont on a pu nettement constater antérieurement (Hamburger, *Zeitschr. f. Biol.*, 35, 252 et 280, 1897; *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 11 avril 1897; *Arch. f. (Anat. u.) Physiol.*, 1898, pp. 31 et 317; Virchow's *Archiv*, 156, 329, 1899. Hamburger et van der Schroeff, *Arch. f. (Anat. u.) Physiol.*, 1902, p. 251) la faible perméabilité pour les ions salins.

D'après cela il n'est guère étonnant que, contrairement à ce qu'on observe pour les œufs et les muscles, une solution pure de *NaCl* laisse presque complètement intact le pouvoir phagocytaire.

Tableau V.

Influence de solutions hypoisotoniques de *NaCl*.

Solutions *NaCl*	Pourcentage des leucocytes contenant du charbon.
NaCl 0,9 %	$\frac{235}{756} \times 100 =$ **31** %
„ 0,75 = *NaCl* 0,9% + 20% eau	$\frac{208}{741} \times 100 = 28$
„ 0,6 = „ 0,9 + 50 „	$\frac{221}{1012} \times 100 = 21,8$
„ 0,45 = „ 0,9 + 100 „	$\frac{83}{745} \times 100 = 11,1$

On voit par ce tableau combien est grande l'influence d'une dilution de la solution de *NaCl*.

Tableau VI.

Influence de solutions hyperisotoniques de *NaCl*.

Solution *NaCl*	Pourcentage des leucocytes contenant du charbon.	Diminution du pouvoir phagocytaire
NaCl 0,9 %	$\frac{250}{722} \times 100 =$ **34,6**%	
„ 0,95	$\frac{293}{875} \times 100 = 33,5$	3%
„ 1	$\frac{95}{802} \times 100 = 11,84$	60,6
„ 1,1	$\frac{105}{981} \times 100 = 10,8$	69
„ 1,2	$\frac{7}{990} \times 100 = 0,7$	98
„ 1,3	$\frac{0}{200} \times 100 = 0$	
„ 1,4	$\frac{0}{150} \times 100 = 0$	
„ 1,5	$\frac{0}{150} \times 100 = 0$	

On constate donc ici encore une fois la rapidité surprenante avec laquelle la phagocytose diminue dans du sérum dont la concentration s'élève (tableau III).

Il suffit que la concentration de *NaCl* s'élève de 0,9 à 1 % pour que le pouvoir phagocytaire diminue de 60,6 %. On se rend compte d'ailleurs de cette rapide diminution quand on voit combien les phagocytes qui sont dans une solution à 1 % *NaCl* contiennent moins de charbon que ceux qui sont dans une solution à 0,9 %.

Mais, si l'on compare les tableaux VI et VII, on remarque qu'en partant dans les expériences d'une solution à 0,9 % de *NaCl*, l'addition de sel marin produit une diminution plus forte du *pouvoir phagocytaire* que si l'on part de sérum et qu'on enrichisse ce dernier de la même quantité de sel. Il s'ensuit qu'en dehors de la pression osmotique, qui certainement est responsable pour la plus grande partie de la diminution du pouvoir phagocytaire, il y a cependant un autre facteur encore qui entre en jeu.

Et ce facteur ne peut être autre que celui-ci, que la solution pure de NaCl modifie, bien que peu, la composition chimique des phagocytes. D'ailleurs, l'un de nous a déjà montré, en collaboration avec M. le Dr. VAN DER SCHROEFF [1]), que les leucocytes, tout comme les globules rouges d'ailleurs, sont perméables au moins pour les anions. Sous l'influence des solutions pures de sel marin, les cellules devront donc perdre de leur force vitale et leur pouvoir phagocytaire devra diminuer, ou plutôt diminuer *plus* que dans un sérum isosmotique, parce que leur composition chimique ne reste pas intacte.

Nous avons soumis cette idée au contrôle de l'expérience et voici comment nous avons raisonné. Si réellement les phagocytes subissent, par échange d'ions, une modification chimique dans une solution hyperisotonique de *NaCl*, il faut que la diminution du pouvoir phagocytaire, qui en résulte, puisse être rétablie complètement par transport dans du sérum normal, mais pas entièrement par transport dans une solution de *NaCl* à 0,9 %. Le tableau suivant prouve qu'il en est réellement ainsi.

---

[1]) HAMBURGER et VAN DER SCHROEFF, *loc. cit.*

Tableau VII.

Influence de solutions de *NaCl* sur la composition chimique des phagocytes.

Les globules blancs se trouvaient pendant $2^1/_2$ heures dans les solutions suivantes	Pouvoir phagocytaire après transport dans du sérum normal	Pouvoir phagocytaire après transport dans une solution *NaCl* à 0,9 %
NaCl 0,9 %	$\frac{319}{942} \times 100 = \mathbf{33,9}\%$	$\frac{284}{811} \times 100 = 35\ \%$
„ 1	$\frac{258}{775} \times 100 = 33,3$	$\frac{251}{760} \times 100 = 33$
„ 1,1	$\frac{233}{790} \times 100 = 29,5$	$\frac{209}{735} \times 100 = 28,6$
„ 1,2	$\frac{202}{722} \times 100 = 28$	$\frac{175}{677} \times 100 = 26$

On voit clairement, par ce tableau, que les phagocytes qui ont été exposés pendant $2^1/_2$ heures à l'influence de solutions de NaCl reprennent un pouvoir phagocytaire plus grand par transport dans du sérum que par transport dans une solution de NaCl à 0,9 %.

Toutefois, le lecteur attentif sera frappé de voir qu'il n'en est ainsi que pour les phagocytes qui avaient séjourné dans des solutions de *NaCl* à 1 %, 1,1 % et 1,2 %, et non pour ceux qui avaient été exposés pendant le même temps à une solution à 0,9 % de *NaCl*. Pour ces derniers le chlorure de sodium à 0,9 % et le sérum ont précisément l'effet opposé. Mais cela n'est qu'apparent, parce que dans le sérum il arrive souvent que les phagocytes s'agglutinent légèrement, ce qui fait qu'ils ne présentent pas une aussi grande surface pour l'absorption du charbon que dans la solution de *NaCl*, où ils restent mieux isolés. Cela fait que, si l'influence désavantageuse des ions de la solution pure de *NaCl* est relativement faible, comme il n'est guère étonnant pour une solution *isotonique*, cette influence peut aisément être surpassée par celle que le sérum exerce sur la liberté des cellules.

Mais si l'effet nuisible des ions *Cl* augmente, par l'emploi de solutions *hyperisotoniques*, il peut l'emporter sur l'effet avantageux

résultant d'un isolement moins grand des cellules, et l'on obtient le résultat exprimé dans le tableau.

On se demandera toutefois pourquoi l'influence nuisible sur les phagocytes ne se constate pas précisément quand on emploie une solution *isotonique* de *NaCl*, mais se constate bien pour des solutions hyperisotoniques, et cela d'autant plus, que la concentration des solutions salines devient plus élevée. Cette question est parfaitement justifiée, puisqu'il ne s'agit que d'une faible augmentation d'un nombre déjà grand d'ions de chlore ou de sodium. Cela nous fait songer tout naturellement à ce que M. Hedin [1]) a trouvé pour les globules rouges. Des recherches étendues de ce savant ont montré que dans des solutions salines isosmotiques *isotoniques* les globules sanguins ont le même volume; mais dans des solutions isosmotiques *anisotoniques* les volumes ne sont plus égaux. M. Hedin n'a pas donné l'explication de ce fait intéressant; mais il nous apprend que des solutions salines simples, si elles sont anisotoniques, agissent sur les cellules d'une autre façon encore que par leur pression osmotique. Nous nous proposons d'examiner ce point de plus près. Il est probable qu'une modification dans l'état de dissociation du contenu cellulaire change les conditions pour l'échange des ions.

2. *Solutions de chlorure de potassium.*

En parlant de l'influence du chlorure de sodium, nous avons attribué cette influence aux ions de chlore. Nous nous basions pour cela sur des expériences comparatives, faites avec du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, et dont nous allons donner quelques détails.

Nous avons constaté que des solutions isosmotiques de *NaCl* et *KCl* ont à peu près la même influence sur la phagocytose.

---

[1]) Hedin, *Skandinavisches Archiv f. Physiol.*, 1895, p. 377.

Tableau VIII.

Comparaison de quantités isosmotiques de *NaCl* et *KCl*.

		Nombre de leucocytes contenant du charbon
Sérum		$\frac{253}{722} \times 100 = 35\,\%$
NaCl 0,9 %		$\frac{200}{836} \times 100 = 36$
KCl 1,15 % (isot. avec *NaCl* 0,9 %)		$\frac{258}{277} \times 100 = 34$
Sérum + 0,1 % *NaCl*		$\frac{183}{672} \times 100 = 27$
„ + 0,127 „ *KCl*		$\frac{181}{715} \times 100 = 25$
„ + 0,3 „ *NaCl*		$\frac{45}{630} \times 100 = 7$
„ + 0,38 „ *KCl*		$\frac{54}{683} \times 100 = 8$
„ + 0,3 „ *NaCl*	puis transport dans du sérum normal.	$\frac{184}{600} \times 100 = 30$
„ + 0,38 „ *KCl*		$\frac{185}{621} \times 100 = 30$

Deux autres épreuves parallèles donnèrent, dans *NaCl* à 0,9 %:

$\frac{198}{863} \times 100 = 23$ % de leucocytes à charbon.

et $\frac{146}{677} \times 100 = 21{,}5$ „ „ „

et dans *KCl* à 1,15 %:

$\frac{128}{615} \times 100 = 21$ „ „ „

et $\frac{165}{732} \times 100 = 22{,}5$ „ „ „

de sorte qu'il n'y a pas de différence à constater entre les influences de KCl et NaCl.

3. *Influence du chlorure de calcium.*

La grande importance que l'on doit attribuer, d'après des recherches de ces derniers temps, à la présence d'ions *Ca* dans les liquides des tissus [1]), rendait désirable qu'on fît à ce sujet des expériences avec les phagocytes.

A cet effet nous avons dissous dans du sérum de cheval des quantités variables de $CaCl^2$ et nous avons mélangé la suspension de leucocytes ainsi obtenue avec du charbon.

Tableau IX.
Influence du chlorure de calcium.

Sérum + $CaCl^2 . 6\,aq.$	Nombre de leucocytes contenant du charbon	Augmentation du pouvoir phagocytaire
0 %	$\frac{132}{612} \times 100 = \mathbf{21{,}2}\%$	
0,01	$\frac{225}{861} \times 100 = 26$	22,6 %
0,1	$\frac{180}{652} \times 100 = 27{,}6$	30,2
0,5	$\frac{162}{598} \times 100 = 27$	27,3
1	$\frac{0}{724} \times 100 = 0$	

L'addition de 0,01 % *de* $CaCl^2 . 6\,aq.$ *au sérum produit déjà une augmentation du pouvoir phagocytaire de* 22,6 %; l'addition de 0,1 % $CaCl^2 . 6\,aq.$ rend cette augmentation un peu plus grande encore, mais celle-ci diminue de nouveau à partir de 0,5 % $CaCl^2 . 6\,aq.$

C'est à la première augmentation, produite par l'addition de 0,01 % $CaCl^2$, que l'on doit attacher le plus d'importance; c'est elle en effet

[1]) Voir surtout les recherches de M. Loeb, *University of California Publications*, et celles de MM. Langendorff et Hueck, Pflüger's *Archiv*, 96 473, 1903. Pour la bibliographie générale jusqu'à 1901, voir Osmotischer Druck u. Ionenlehre, III, 107 etc.

qui exprime le mieux l'influence du chlorure de calcium. Là où on a ajouté 0,1 %, 0,5 % et 1 % $CaCl^2$, l'influence de la pression osmotique s'oppose, comme nous avons vu ci-dessus à diverses reprises, à l'augmentation de la phagocytose.

Nous avons affaire ici à un phénomène qui correspond tout à fait à celui que M. Langendorff a observé, notamment que des traces de calcium, injectées dans les voies sanguines, renforcent les battements du cœur. Nous devons songer ici à l'influence de l'ion *Ca* sur la substance contractile, et l'on peut s'attendre à trouver que la substance musculaire et aussi les phagocytes sont perméables pour ce cathion.

4. *Influence du citrate de sodium.*

Eu égard à l'usage fréquent que depuis les recherches de MM. Wright et Douglas [1]) les bactériologistes font du citrate de sodium pour empêcher la congulation du sang, il paraissait intéressant d'étudier aussi l'effet de cette substance sur la phagocytose. Le tableau X suivant donne un aperçu des expériences qui s'y rapportent.

Nous avons employé les solutions usuelles de 1 % à 2 % de citrate de sodium dans une solution de *NaCl* à 0,9 %.

Tableau X.

Influence du citrate de sodium.

	Nombre de leucocytes contenant du charbon
(*a*) 1 cm³. de suspension de leucocytes + 2 cm³. d'une solut. d. citr. d. sod. à 1 % dans 0,9 % *NaCl*	0
(*b*) 1 cm³. de suspension de leucocytes + 2 cm³. d'une solut. d. citr. d. sod. à 2 % dans 0,7 % *NaCl*	0
(*c*) leucocytes de (*a*) transportés dans 0,9 % *NaCl*	$\frac{260}{686} \times 100 = 38\ \%$
(*d*) leucocytes de (*b*) transportés dans 0,9 % *NaCl*	$\frac{255}{731} \times 100 = 35$
(*e*) 1 cm³. de suspension de leucocytes + 2 cm³. d'une solution *NaCl* à 0,9 % (contrôle)	$\frac{369}{725} \times 100 = \mathbf{50}$

[1]) Wright et Douglas, *Proceed. of the Roy. Soc.*, 72, 357, 1903; 73, 128, 1904.

On voit donc 1°. que la présence de 1 à 2 % de citrate de sodium dans une solution de 0,9 % *NaCl* supprime complètement la phagocytose;

2°. que le pouvoir phagocytaire reparaît en partie lorsque les cellules sont transportées dans une solution à 0,9 % *NaCl*. *Mais l'abaissement rémanent du pouvoir phagocytaire est de* 28 % *environ.*

5. *Influence du fluorure de sodium.*

On se sert beaucoup aussi du fluorure de sodium pour prévenir la coagulation du sang. Il semblait donc intéressant d'examiner aussi l'influence de cette substance sur la phagocytose.

Tableau XI.

Influence de fluorure de sodium.

	Nombre de leucocytes contenant du charbon	
	avant le transport dans 0,9% *NaCl*	après transport dans 0,9% *NaCl*
2 cm³. de susp. de leucocytes + 2 cm.³ 0,65% *NaFl* (isot. avec 0,9 *NaCl*)	0%	$\frac{91}{677} \times 100 = 14\%$
+ 2 cm³. 1 *NaFl*	0	$\frac{30}{511} \times 100 = 5$
+ 2 cm³. 2 *NaFl*	0	0
+ 2 cm³. 0,9 *NaCl*		$\frac{369}{725} \times 100 = \mathbf{50}$

On conclut de ce tableau que l'action de solutions de fluorure de sodium à 0,65 % (isotonique avec 0,9 % *NaCl*), 1 % et 2 % paralyse absolument le pouvoir phagocytaire, et même après transport dans une solution à 0,9 % *NaCl* on constate qu'il est complètement détruit, ou à peu près. *NaFl est donc un violent poison protoplasmique pour les phagocytes.*

V. Influence d'acides et d'alcalis.

1. *Influence d'acides.*

Vu la grande importance de la réaction alcaline du liquide sanguin, tant pour l'intensité des oxydations dans le corps que pour les maladies infectieuses, il était désirable de connaître l'influence d'une augmentation ou d'une diminution de la teneur en alcalis sur le pouvoir phagocytaire.

Le tableau suivant donne un aperçu d'une des expériences.

Tableau XII.

Diminution de l'alcalinité du sérum.

1 cm³. H^2SO^4 $^1/_2$ *n*. +	Teneur en acide ajouté	Nombre de globules contenant du charbon
9 cm³. sérum	$^1/_{20}$ norm.	0
14 „	$^1/_{30}$ „	$\frac{13}{308} \times 100 = 4{,}3\%$
19 „	$^1/_{40}$ „	$\frac{35}{398} \times 100 = 9$
49 „	$^1/_{100}$ „	$\frac{165}{724} \times 100 = 21{,}4$
299 „	$^1/_{600}$ „	$\frac{255}{612} \times 100 = 41{,}7$
499 „	$^1/_{1000}$ „	$\frac{256}{530} \times 100 = 43{,}5$
sérum normal		$\frac{227}{530} \times 100 = \mathbf{43}$

On voit qu'une teneur de $^1/_{600}$ d'ac. norm. diminue déjà la phagocytose. Or, le titrage apprend que 100 cm³. de sérum de cheval correspondent en moyenne à 75,5 cm³. d'acide $^1/_{25}$ norm. [1]), d'où résulte que

[1]) Hamburger, *Verh. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 2e Sectie, Dl. VI, N°. 1, 1897.

le sérum représente une liquide d'une alcalinité de $^1/_{30}$ norm. En ajoutant $^1/_{600}$ d'ac. norm. on diminue donc l'alcalinité de 5 %.

Ainsi donc une diminution de 5 % dans le degré d'alcalinité du sérum est déjà désavantageuse pour la phagocytose.

Ce résultat est parfaitement d'accord avec l'inconvénient qu'éprouve un individu à absorber beaucoup d'acide par la bouche.

Il y a tout lieu d'admettre que l'action toxique de l'acide provient d'une diminution des processus d'oxydation. Cela est d'accord avec ce que M. J. Loeb observa au sujet de l'influence de traces de *NaOH* (ions *OH*) sur la fécondation artificielle des oeufs d'oursin. Cet auteur a montré clairement qu'on doit attribuer cette influence à une accélération des réactions chimiques [1]).

Tableau XIII.

Augmentation de l'alcalinité du sérum.

1 cm³. *NaOH* $^1/_2$ n. +	Teneur en alcali ajouté	Nombre de globules contenant du charbon
29 cm³. sérum	$^1/_{60}$	$\frac{25}{622} \times 100 = 4$
37 „	$^1/_{76}$	$\frac{57}{840} \times 100 = 6{,}8$
49 „	$^1/_{100}$	$\frac{114}{707} \times 100 = 16$
99 „	$^1/_{200}$	$\frac{179}{716} \times 100 = 25$
193 „	$^1/_{400}$	$\frac{143}{531} \times 100 = 27$
399 „	$^1/_{800}$	$\frac{149}{580} \times 100 = 25{,}7$
sérum normal		$\frac{177}{664} \times 100 = \mathbf{26{,}5}$

[1]) J. Loeb, Pflüger's *Archiv*, 118, 181, 1907.

Il résulte de ce tableau qu'on peut augmenter entre de larges limites la teneur du sérum en ions *OH*, sans que le pouvoir phagocytaire soit notablement modifié. Il reste sensiblement constant, jusqu'à ce que la teneur ait augmenté d'environ $^1/_{200}$ norm., c. à d. de 15 % de la teneur primitive en alcali. Si l'on ajoute plus d'alcali, le pouvoir phagocytaire commence à diminuer.

On constate que les phagocytes sont beaucoup plus sensibles encore pour l'acide et l'alcali si l'on ajoute ces substances non pas à du sérum, mais à une solution à 0,9 % de *NaCl*.

Nous avons fait encore toute une série d'expériences avec des substances dont l'influence sur le pouvoir phagocytaire pouvait présenter quelque intérêt, p. ex. l'*urée*, la *quinine*, l'*argent colloïdal*, le *sérum hétérogène*; mais nous reviendrons là-dessus à une autre occasion.

Résumé.

Les recherches ci-dessus ont conduit en principe aux résultats suivants.

1. On peut déterminer l'influence de divers milieux sur le pouvoir phagocytaire des globules blancs, d'une façon qui mérite toute confiance et qui permet donc d'effectuer des comparaisons, en comptant le nombre pour cent de cellules qui absorbent des particules de charbon à la température du corps.

2. *L'addition d'eau au milieu naturel des phagocytes, c. à d. au sérum propre de l'organisme, a une influence très désavantageuse sur le pouvoir phagocytaire.*

Une diminution de la concentration osmotique, telle qu'elle peut se présenter journellement chez un individu normal, produit déjà une réduction notable du pouvoir phagocytaire.

C'est ainsi que dans une de nos séries d'expériences nous avons observé que, tandis que dans le sérum normal 37 % des leucocytes avaient absorbé du charbon, dans du sérum étendu de 20 % d'eau le nombre de cellules contenant du charbon était de 32 %. Cela correspond à une diminution de la phagocytose de $\frac{37-32}{32} \times 100 = \mathbf{13{,}5}\,\%$.

Par l'addition de 50 % d'eau au sérum le pourcentage des leucocytes ayant absorbé du charbon descendait à 21 %, de sorte qu'ici la diminution de la phagocytose était de $\frac{37-25}{37} \times 100 = 43\%$.

L'addition de 140 et 200 % d'eau faisait tomber à 0 le nombre de leucocytes contenant du charbon, en d'autres termes le pouvoir phagocytaire était aboli, mais seulement d'une façon *passagère; car*

3. *En ramenant dans leur propre sérum les cellules qui avaient subi l'influence pernicieuse de l'addition d'eau, on rétablissait complètement ou en partie le pouvoir phagocytaire.*

Le rétablissement était complet lorsque le sérum avait été étendu de 20 % ou 50 % d'eau; il était partiel lorsque la quantité d'eau ajoutée avait atteint 70 à 100 %. Même lorsque la dilution avait atteint 200 %, en quel cas la phagocytose était complètement suspendue, nous observions encore un rétablissement du pouvoir phagocytaire de plus de la moitié de la valeur primitive.

4. *Les phénomènes observés ici pour les phagocytes sont d'accord avec ceux qui ont été observés antérieurement chez les globules rouges.*

1°. Tout comme les globules rouges, les phagocytes peuvent supporter une grande quantité d'eau sans qu'un seul soit détruit;

2°. Les changements produits dans les phagocytes par l'addition d'eau, s'ils n'ont pas eu pour conséquence la destruction des phagocytes, peuvent être restaurés par transport dans le sérum normal, du moins à en juger d'après le pouvoir phagocytaire.

5. *L'augmentation de la concentration osmotique du sérum, tout comme la diminution* (voir sous 2) *a une influence très désavantageuse sur la phagocytose. On constate même que l'augmentation de la concentration osmotique est beaucoup plus désavantageuse encore qu'une diminution du même degré.* L'addition de 0,1 % *NaCl* au sérum occasionnait déjà une diminution de 17,3 % du pouvoir phagocytaire.

En ajoutant 0,4 % *NaCl* on constatait une diminution de 79,2 %. L'addition de 0,5 % *NaCl* réduisait à 0 le pouvoir phagocytaire; mais ces changements n'étaient que temporaires, car

6. *En ramenant dans leur milieu primitif les cellules qui avaient été influencées par l'addition de NaCl au sérum, on restaurait complètement ou partiellement leur pouvoir phagocytaire*; complètement si la quantité

de sel ajoutée était seulement de 0,1 à 0,2 °/₀, partiellement quand on en avait ajouté davantage.

7. Si donc d'après les n°s. 2 et 5 le pouvoir phagocytaire est sensible, notamment dans le mauvais sens, à une modification de la concentration osmotique normale du liquide sanguin, dès que ce liquide a repris sa concentration osmotique normale, grâce surtout à l'activité des reins, le pouvoir phagocytaire a repris son intensité primitive. D'après nos expériences, ce rétablissement est encore possible après une action du sérum anisotonique d'une durée de 24 heures et plus.

8. *Dans des solutions de NaCl à 0,9 °/₀ le pouvoir phagocytaire est presque tout aussi grand que dans le sérum.* Sous l'influence de solutions de sel marin plus faibles ou plus fortes, ce pouvoir diminue considérablement, plus même que dans le sérum rendu isosmotique avec ces solutions.

9. *Ce fait conduit à la conclusion, que l'abaissement du pouvoir phagocytaire, produit par l'anisotonie du sérum, doit provenir principalement du changement dans la teneur en eau des cellules.*

10. *A côté du changement dans la teneur en eau, il y a un autre facteur encore qui doit être rendu responsable de la diminution du pouvoir phagocytaire, notamment la modification chimique qui résulte de l'échange de matières entre la cellule et le milieu ambiant; il va de soi que cet échange est plus intense lorsque les cellules sont entourées d'une simple solution de NaCl que lorsqu'elles nagent dans un sérum rendu isosmotique avec cette solution.* De là que les phagocytes qui ont séjourné dans des solutions hyperisotoniques de *NaCl* présentent après retour dans le sérum un pouvoir phagocytaire un peu plus grand que quand on les ramène dans *NaCl* à 0,9 °/₀ (voir tabl. VII). Dans ce dernier cas ils n'ont pas comme dans le premier l'occasion de reprendre les ions qu'ils ont cédé aux solutions anisotoniques de *NaCl*.

11. *Il est probable que les ions Ca et OH sont de ce nombre.*

Pour ce qui est de *Ca*, nous avons constaté qu'il suffit d'ajouter **0,01 °/₀ $CaCl^2$, 6 aq.**, c. à d. environ **0,005 °/₀ $CaCl^2$**, pour voir le pouvoir phagocytaire augmenter d'environ **22,6 °/₀**. Il faut donc bien que des ions *Ca* aient pénétré dans les phagocytes. Et inversement les phagocytes perdent certainement des ions *Ca* lorsque la teneur en *Ca* du

milieu ambiant s'abaisse au-dessous de celle à laquelle les phagocytes sont habitués.

Il faut que cette perte d'ions *Ca* entraîne une diminution du pouvoir phagocytaire.

On observe quelque chose d'analogue pour les ions *OH*. En effet, nos expériences ont fourni la preuve qu'une diminution de la quantité de ces ions abaisse le pouvoir phagocytaire. *Si l'on diminue de 5 °/₀ la teneur du sérum en alcali*, ce qui doit occasionner une diminution de la teneur en alcali des phagocytes, *on constate nettement qu'il se produit un abaissement du pouvoir phagocytaire.*

12. M. Loeb et d'autres observateurs ont trouvé que l'on doit considérer une solution pure de *NaCl* comme un poison pour les larves des animaux marins inférieurs, pour le muscle cardiaque et pour les muscles de l'intestin. *Il n'en est pas de même pour les phagocytes.* Cela résulte du fait, que dans une solution *NaCl* isotonique avec le sérum la phagocytose est presque tout aussi intense que dans le sérum même.

La contradiction s'explique d'une façon toute naturelle ainsi, que l'échange de matières constitutives entre les leucocytes et la solution *NaCl*, surtout si cette dernière est isotonique avec le sérum (voir p. 392), est faible, tandis que pour les autres cellules (cils vibratiles, cellules musculaires) les conditions d'échange sont plus larges, ce qui fait que leur structure chimique se modifie dans une plus forte mesure; et c'est de là que résulte le trouble fonctionnel.

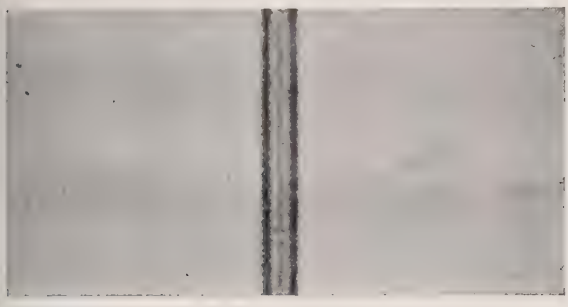
13. D'après ce qui précède on ne peut pas, dans l'étude de la façon dont les phagocytes se comportent vis à vis des bactéries, négliger le degré de la concentration osmotique ou de l'alcalinité du milieu. C'est pourtant ce que l'on a fait dans diverses expériences, qui devraient donc être refaites.

Groningue, juin 1907.

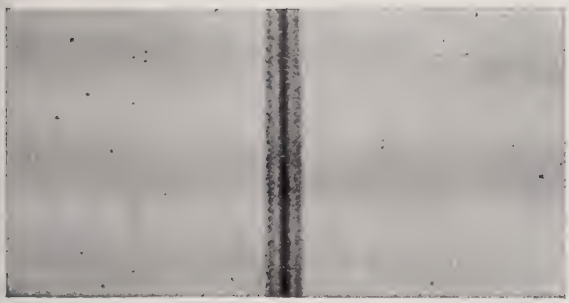
Fig. 1.

Fig. 2.

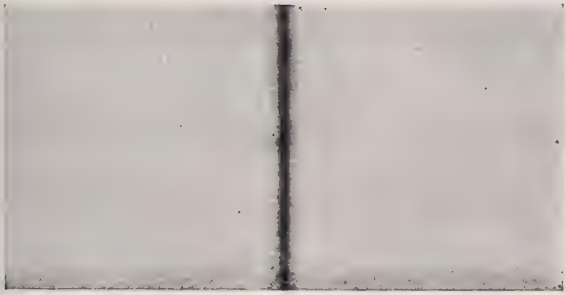
P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.



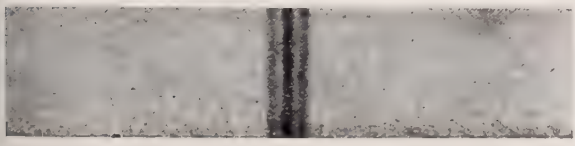
1. Image directement observée. Pas de plaque de quartz devant la fente.



2. Devant la fente une plaque de quartz qui tourne le plan de polarisation de 45°.
Intensités comme dans la source.



3. Devant la fente une plaque de quartz qui tourne le plan de polarisation de 90°.



4. Pas de plaque de quartz. Le réseau a été tourné de 180° dans son propre plan, à partir de la position des figures précédentes.

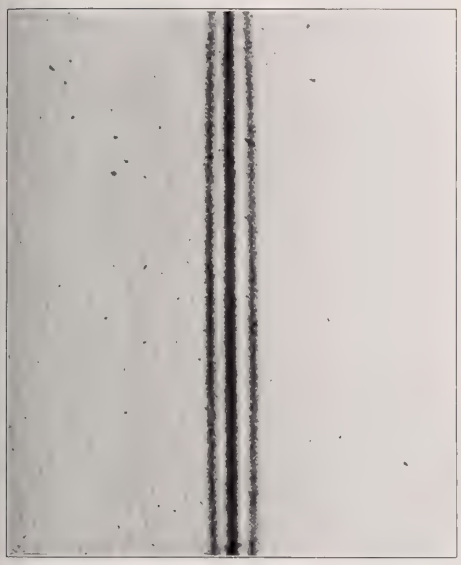
P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.

5791 5770

5791 décomposition asymétrique.
5770 „ symétrique.

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.

Fig. 1.



r 5791 v

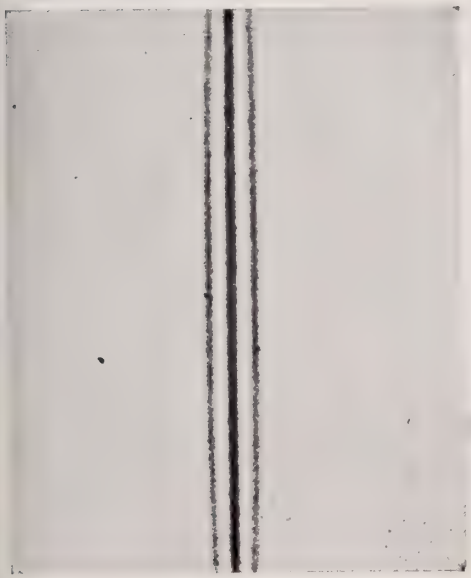
Agrandissement de la portion centrale.

Fig. 2.

r 5791 v

Agrandissement de la pointe.

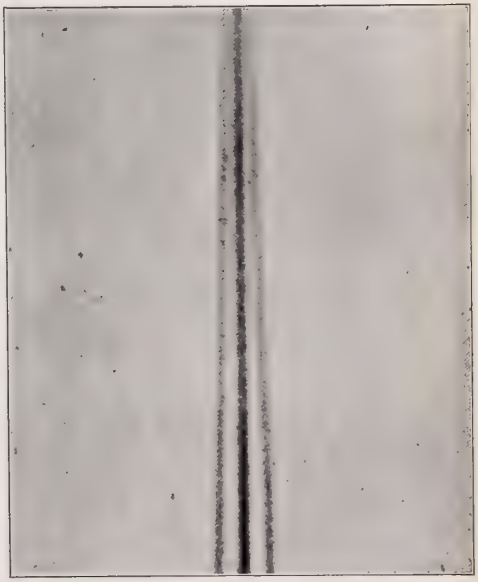
Fig. 3.



r 5770 v

Agrandissement de la portion centrale.

Fig. 4.



r 5770 v

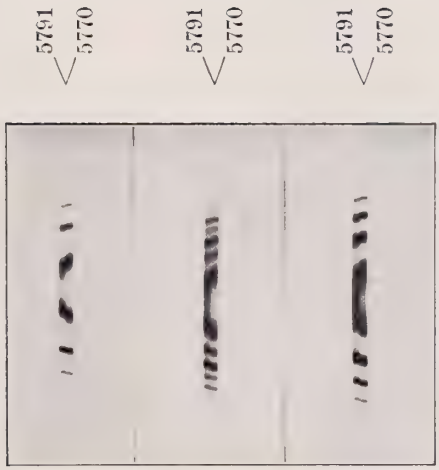
Agrandissement de la pointe.

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.

1. Les deux raies jaunes du mercure dans un champ magnétique. Fente très large. La raie verte est surexposée.
Etalon 5 mm. Intensité du champ environ 5000 Gauss.

2. Les mêmes raies. Fente étroite pour mesures sur les raies jaunes du mercure.

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.



champ nul 1e coïncidence 2e coïncidence

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales

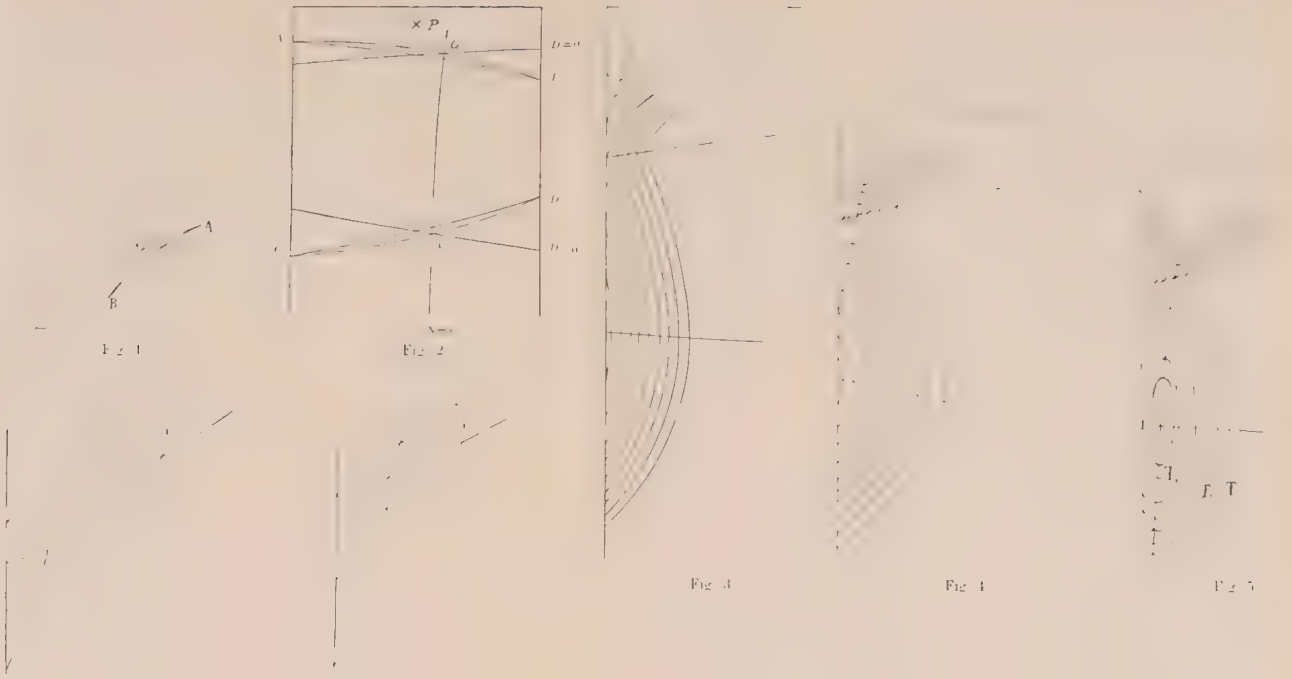


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 8. Fig. 9. Fig. 9a. Fig. 9b.

Fig. 10. Fig. 10a. Fig. 11. Fig. 12.

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

PH. KOHNSTAMM. Equilibres dans les systèmes binaires.

UNE MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE DE COURBES DE FRÉQUENCE,

PAR

J. P. VAN DER STOK.

1. En faisant le relevé statistique des données météorologiques (climatologie) on arrive à des fréquences de toutes sortes. Il est vrai que pour la plus grande partie elles sont comprises entre des limites indéfinies, comme la plupart des fréquences d'autre origine, mais le cas se présente aussi que les limites sont nettement définies, comme pour le degré de nébulosité du ciel, où ces limites sont 0 et 10.

Une forme de transition entre ces deux espèces est donnée par la fréquence des ondées, classées par ordre de durée et de quantité; l'une des limites est zéro, mais l'autre, celle des fortes averses, n'est pas déterminée, ce qui fait que la courbe se rapproche asymptotiquement de l'axe des x.

Enfin, le traitement des observations relatives au vent exige l'introduction de fréquences dans deux dimensions, et conduit à des courbes qui, en vertu de leur mode de formation, présentent un autre caractère que les autres courbes de fréquence.

Pour les fréquences à limites indéterminées, le développement en série suivant la formule de BRUNS [1]) et CHARLIER paraît être tout indiqué comme forme d'analyse; mais la déduction de ces formules, basée

[1]) BRUNS. Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kollektivmasslehre, Berlin, 1906.

Idem. Beiträge zur Quotenrechnung. *Kön. Sächs. Gesellsch. d. Wiss.*, tome 58. Leipzig, 1906.

C. V. L. CHARLIER. Researches into the theory of probability. *Meddel. Lunds astr. observ.* Ser. II, n°. 4, 1906.

Idem. Ueber das Fehlergesetz, *Ark. för Matem. Astron. och Fys.*, tome 2, n°. 8, 1905.

sur une généralisation de l'emploi d'intégrales définies, déjà indiqué par BESSEL, n'est pas encore entièrement indépendante de prémisses, qui, bien qu'elles aient une certaine valeur pour la théorie des probabilités, n'ont au fond aucun rapport avec le problème, que l'on pourrait définir comme l'analyse d'une fonction quelconque entre des limites déterminées. D'ailleurs, cette déduction ne s'applique que difficilement au cas où les limites sont définies.

Les formules de PEARSON, tout comme celles de CHARLIER d'ailleurs, se basent tout à fait sur les prémisses de la théorie des probabilités, et, comme elles ne sont pas mises sous forme de série, elles ne contiennent qu'un nombre déterminé de constantes, qui, comme je le prouverai prochainement par un exemple, sont trop peu nombreuses dans certains cas, notamment quand il s'agit de courbes de nébulosité, pour caractériser complètement la courbe. En outre, les constantes étant introduites en partie sous une forme exponentielle, ne donnent pas nettement une idée du rôle qu'elles remplissent dans l'allure de la courbe, et il n'est pas aisé d'indiquer d'une façon simple quel est ce rôle, soit par description, soit par un tracé.

Dans la présente communication, je me propose de donner une méthode simple, tout à fait générale, permettant de trouver, pour des fréquences de diverse nature, une courbe qui, par intégration entre des limites déterminées par la répartition des données, conduit aux sommes propres à cette répartition, abstraction faite de l'incertitude qui reste toujours, comme conséquence de l'imperfection des données.

C'est cette courbe-là, représentant la loi suivie par le phénomène, que l'on doit appeler la „courbe de fréquence"; la courbe des sommes, obtenue par concentration des données originales entre des limites déterminées, on peut l'appeler avec M. BRUNS la courbe de répartition; sa forme est indépendante du degré de concentration (Abrundung chez BRUNS), mais elle se rapproche de plus en plus de celle de la courbe de fréquence à mesure que cette concentration est moindre, donc que le nombre de données dont on dispose devient plus grand.

Un pareil développement d'une fonction arbitraire peut évidemment s'effectuer d'une infinité de manières, de sorte qu'il est nécessaire de mettre ici en évidence quelques principes généraux.

Voici quelles sont les prémisses pour le développement que j'ai choisi:

1°. le développement se fait par polynomes dont le degré va en croissant.

2°. pour déterminér les constantes on fait usage du calcul de moyennes de divers ordres par rapport à une origine convenablement choisie, conformément aux exigences de chaque cas en particulier. J'évite d'employer l'expression de „moments", souvent employée dans ces circonstances, parce qu'elle rappelle inutilement une analogie avec des problèmes mécaniques.

2. Développement entre limites définies.

a. La fonction n'a pas de valeurs limites déterminées.

Les polynomes sont représentés par des fonctions Q, dont le degré est indiqué par un indice; la série, dont il s'agit de déterminer les constantes, est représentée par:

$$u = A_0 Q_0 + A_1 Q_1 + A_2 Q_2 + \ldots . \text{ etc.} \tag{1}$$

La forme la plus simple que l'on puisse donner aux polynomes est:

$$Q_n = x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \ldots . + a_n.$$

Dans le cas en question, il est tout naturel de prendre comme origine, à partir de laquelle on commence à compter, la moyenne entre les deux limites, puisqu'alors tous les termes impairs s'évanouissent par intégration entre les limites; il s'ensuit qu'il s'opère alors une séparation entre polynomes pairs et impairs, de sorte que la forme générale devient:

$$\begin{aligned} Q_n &= x^n + a_2 x^{n-2} + a_4 x^{n-4} + \ldots . + a_n && (n \text{ pair}) \\ &= x^n + a_1 x^{n-2} + a_3 x^{n-4} + \ldots . + a_{n-2}. && (n \text{ impair}) \end{aligned}$$

On simplifie ensuite les formules en modifiant l'échelle de façon à obtenir $+1$ et -1 comme limites; ceci est toujours possible; ces limites ne seront plus indiquées auprès des signes d'intégration suivants.

Les moyennes de divers ordres sont indiquées par

$$\mu_n = \int u x^n \, dx.$$

Pour que l'on puisse déduire de la série infinie (1) les coefficients

A sous forme finie, la seule condition nécessaire et suffisante est que les coefficients a soient déterminés de telle façon, qu'il soit satisfait à la condition

$$\int Q_n x^m dx = 0 \tag{2}$$

pour toutes les valeurs de m plus petites que n; en effet, toutes les intégrales qui viennent après le $(m+1)^e$ terme disparaissent alors, et en même temps les coefficients sont complètement déterminés, à un facteur constant près, arbitraire pour chaque Q_n. Cela fait, (2) donne immédiatement

$$\int Q_m Q_n dx = 0$$

pour toutes les valeurs de m différentes de n, et puis

$$A_n = \alpha \int u Q_n dx, \tag{3}$$

où

$$\alpha^{-1} = \int Q_n Q_n dx = \int Q_n x^n dx.$$

Les $\frac{n}{2}$ (n pair) ou $\frac{n-1}{2}$ (n impair) constantes du polynome Q_n sont déterminées par les $\frac{n}{2}$ ou $\frac{n-1}{2}$ équations:

$$\left.\begin{array}{l} \int Q_n dx = 0 \\ \int Q_n x^2 dx = 0 \\ \cdots\cdots \\ \int Q_n x^{n-2} dx = 0 \end{array}\right\} (n \text{ pair}) \qquad \left.\begin{array}{l} \int Q_n x dx = 0 \\ \int Q_n x^3 dx = 0 \\ \cdots\cdots \\ \int Q_n x^{n-2} dx = 0 \end{array}\right\} (n \text{ impair})$$

ou bien, pour n pair, par

$$\frac{1}{n+1} + \frac{a_2}{n-1} + \frac{a_4}{n-3} + \ldots + \frac{a_n}{1} = 0$$

$$\frac{1}{n+3} + \frac{a_2}{n+1} + \frac{a_4}{n-1} + \ldots + \frac{a_n}{3} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{1}{2n-1} + \frac{a_2}{2n-3} + \frac{a_4}{2n-5} + \ldots + \frac{a_2}{n-1} = 0,$$

et pour n impair par

$$\frac{1}{n+2}+\frac{a_1}{n}+\frac{a_3}{n-2}+\ldots+\frac{a^{n-2}}{3}=0$$

$$\frac{1}{n+4}+\frac{a_1}{n+2}+\frac{a_3}{n}+\ldots+\frac{a_{n-2}}{5}=0$$

. . . . . .

$$\frac{1}{2n-1}+\frac{a_1}{2n-3}+\frac{a_3}{2n-5}+\ldots+\frac{a_{n-2}}{n}=0.$$

Si on élimine successivement a_2, a_4, . . . , ou a_1, a_3, . . . , de ces équations, on trouve que le polynome a la forme générale

$$Q_n = x^n - \frac{n(n-1)}{2.(2n-1)}x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n-1)(2n-3)}x^{n-4} - \text{etc.} \quad (4)$$

ce qui est, à un facteur constant, général, près, la forme des fonctions sphériques, que nous appellerons les fonctions P.

On pouvait s'y attendre, puisque la condition (2), d'où découle cette expression, s'applique aussi aux fonctions P.

Les fonctions Q doivent donc être considérées comme des fonctions P généralisées, les dernières n'étant qu'un cas particulier des premières; car si on met (2) sous la forme

$$k_n \int Q_n x^m dx = 0,$$

il vient

$$k_n Q_n = P, \quad (5)$$

si l'on détermine k_n de telle façon que

$$k_n Q_n = 1 \quad \text{pour} \quad x = 1.$$

L'introduction de cette constante peut être utile dans la théorie du potentiel, pour le but qui nous occupe elle est sans importance et en pratique elle ne ferait que conduire à un labeur inutile. Il est vrai qu'elle simplifie certaines expressions, mais ce que l'on gagne par là d'un côté on le perd amplement de l'autre, parce que le calcul de $u\,Q_n$ dans (3) est rendu plus difficile par le facteur inutile k_n.

Cela n'empêche pas que l'on puisse se servir de l'expression (5), où

$$k_n = \frac{(2n)!}{2^n . n! n!}$$

de sorte que

$$Q_n = \frac{2^n \cdot n!\, n!}{(2n)!} P_n, \tag{6}$$

pour déduire immédiatement les propriétés des fonctions Q des propriétés connues des fonctions sphériques.

Il est évident que les fonctions Q satisfont, tout aussi bien que les fonctions sphériques, à l'équation différentielle de Legendre :

$$(x^2-1)\frac{d^2Q_n}{dx^2} + 2x\frac{dQ_n}{dx} - n(n+1)Q_n = 0;$$

la formule récurrente devient

$$Q_{n+1} - xQ_n + \frac{n^2}{(2n+1)(2n-1)} Q_{n-1} = 0$$

et

$$Q_n = \frac{n!}{(2n)!} \frac{d^n (x^2-1)^n}{dx^n}. \tag{6 a}$$

Puis on trouve

$$\alpha^{-1} = \int Q_n Q_n dx = \frac{1}{k^2}\int P_n P_n dx = \frac{2}{k^2(2n+1)} = \frac{2^{2n+1}\, n!\, n!\, n!\, n!}{(2n+1)!\,(2n)!}$$

de sorte qu'en général

$$A_n = \alpha\left[\mu_n - \frac{n(n-1)}{2.(2n-1)}\mu_{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n-1)(2n-3)}\mu_{n-4} - \text{etc.}\right]. \tag{7}$$

b. Cas où $u = 0$ pour $x = \pm 1$.

Le cas traité sous *a*, où l'on suppose que rien n'est connu au sujet de la fonction à développer, se présentera rarement en pratique, et comme toute adaptation doit se faire au moyen des constantes A, dans un pareil cas l'application de la formule exigerait en général le calcul d'un grand nombre de termes et serait donc désavantageux.

Or, quand il s'agit d'observations relatives au degré de nébulosité, on a affaire à un cas où il s'agit de chercher une courbe caractérisée par les limites indiquées ci-dessus.

Les cas d'un ciel tout à fait serein (nébulosité nulle) et d'un ciel tout à fait couvert (nébulosité 10), doivent être tenus à part, comme facteurs climatologiques d'une importance particulière pour la connaissance

du climat (surtout aux latitudes boréales); et il y a encore cette raison de les considérer comme observations particulières, qu'ils constituent des cas à part, qui n'offrent pas de transition continue à une nébulosité de degré 1 ou 9.

Par contre, les autres degrés de nébulosité peuvent être considérés comme une grandeur à variations continues, satisfaisant aux conditions posées ci-dessus.

Dans ce cas, il est facile de faire satisfaire tous les termes de la série (1) à ces conditions en multipliant simplement la série par un facteur qui s'annulle pour $x = \pm 1$, par exemple $x^2 - 1$, et en appliquant ensuite aux nouvelles fonctions, que nous appellerons R, les mêmes raisonnements que sous a.

Par là le degré des polynomes s'est élevé de deux unités, de sorte qu'on doit commencer par R_2.

On a alors en général:

$$\begin{aligned} R_{n+2} = (x^2-1)\,R_n' &= (x^2-1)[x^n + a_2 x^{n-2} + \ldots + a_n] \quad (n \text{ pair}) \\ &= (x^2-1)[x^n + a_1 x^{n-2} + \ldots + a_{n-2}] \quad (n \text{ impair}). \end{aligned}$$

Il est clair que l'opération revient à ceci, qu'on représente l'aire de la courbe, déterminée par le premier terme de la série, non pas par un rectangle de longueur 2 et de hauteur 0,5, comme pour la fonction Q, mais par une parabole dont la base est 2 et la hauteur 0,75; par là l'aire devient de nouveau égale à l'unité. Les termes suivants modifient cette parabole par des transformations tour à tour symétriques et asymétriques, qui font que la courbe se rapproche de plus en plus de la courbe cherchée.

Remarquons en cet endroit que, dans le cas où les limites sont déterminées, il n'y a pas lieu de choisir la moyenne arithmétique comme origine, comme point zéro à partir duquel on commence à compter; à un point de vue tant théorique que pratique, c'est plutôt le choix de la moyenne entre les limites qui est indiqué.

La condition à laquelle les coefficients de la fonction R doivent satisfaire, et qui les détermine complètement, est maintenant:

$$\int R_{n+2} x^m dx = \int R_n' x^m (x^2-1)\, dx = 0, \quad (m < n)$$

ou

$$\int x^{m+2} R_n'\, dx = \int x^m R_n'\, dx. \tag{8}$$

Les coefficients a sont déterminés par les équations:

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{1}{(n+3)(n+1)}+\dfrac{a^2}{(n+1)(n-1)}+\dfrac{a_4}{(n-1)(n-3)}+\ldots+\dfrac{a_n}{3.1}=0\\
\dfrac{1}{(n+5)(n+3)}+\dfrac{a^2}{(n+3)(n+1)}+\dfrac{a_4}{(n+1)(n-1)}+\ldots+\dfrac{a_n}{5.3}=0\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\dfrac{1}{(2n+1)(2n-1)}+\dfrac{a_2}{(2n-1)(2n-3)}+\dfrac{a_4}{(2n-3)(2n-5)}+\ldots\dfrac{a_n}{(n+1)(n-1)}=0
\end{array}\right\}\ n \text{ pair}$$

ou

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{1}{(n+1)(n+2)}+\dfrac{a_1}{(n+2)(n)}+\dfrac{a_3}{(n)(n-2)}+\ldots+\dfrac{a_{n-2}}{5.3}=0\\
\dfrac{1}{(n+6)(n+4)}+\dfrac{a_1}{(n+4)(n+2)}+\dfrac{a_3}{(n+2)(n)}+\ldots+\dfrac{a_{n-2}}{7.5}=0\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\dfrac{1}{(2n+1)(2n-1)}+\dfrac{a_1}{(2n-1)(2n-3)}+\dfrac{a_3}{(2n-3)(2n-5)}+\ldots\dfrac{a_{n-2}}{(n+2)(n)}=0
\end{array}\right\}\ n \text{ impair.}$$

En éliminant successivement a_2, a_4, . . ., a_1, a_3 . . ., on en tire la forme générale suivante de la fonction R:

$$R_{n+2}=x^{n+2}-\frac{(n+2)(n+1)}{2.(2n+1)}x^n+\frac{(n+2)(n+1)(n)(n-1)}{2.4.(2n+1)(2n-1)}x^{n-2}-\text{etc.}\quad(9)$$

d'où, en divisant par x^2-1:

$$R'_n=x^n-\frac{n(n-1)}{2.(2n+1)}x^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n+1)(2n-1)}x^{n-4}-\text{etc.}\quad(10)$$

On a pour toutes deux la formule récurrente:

$$R'_{n+1}-xR'_n+\frac{n(n+2)}{(2n+3)(2n+1)}R'_{n-1}=0,$$

et les fonctions satisfont aux équations différentielles

$$(x^2-1)\frac{d^2R_{n+2}}{dx^2}-(n+2)(n+1)R_{n+2}=0$$

et

$$(x^2-1)\frac{d^2R'_n}{dx^2}+4x\frac{dR'_n}{dx}-(n+3)nR'_n=0.$$

En comparant l'expression pour R'_n avec celle pour Q_n, on remarque immédiatement que R' peut s'obtenir par différentiation de la fonction Q_{n+1}, de sorte que

$$R' = \frac{1}{n+1} \frac{dQ_{n+1}}{dx}. \tag{11}$$

On pouvait s'y attendre, puisque la valeur

$$R' = k_n \frac{dQ_{n+1}}{dx}$$

satisfait à la condition (8):

$$\int x^{m+2} \frac{dQ_{n+1}}{dx} dx = \int x_m \frac{dQ_{n+1}}{dx} dx, \quad (m < n)$$

ce dont on se convainct immédiatement en intégrant par parties.

En vertu de cette relation, la série traitée ici:

$$u = \Sigma A_n R_{n+2} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

aurait pu s'écrire (sauf des facteurs constants):

$$u = (x^2 - 1) \Sigma A_n \frac{dQ_{n+1}}{dx} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Le calcul des constantes A est basé sur cette propriété evidente des fonctions R, que

$$\int R_{n+2} R_m' dx = 0, \qquad (m \text{ différent de } n)$$

de sorte que

$$A_n = \beta \int u R_n' dx,$$

où

$$\beta^{-1} = \int R_{n+2} R_n' dx = \int R_{n+2} x^n dx = \int x^n (x^2 - 1) R_n' dx = 0,$$

ou bien, en vertu de (11),

$$\beta^{-1} = \frac{1}{n+1} \int x^n (x^2 - 1) \frac{dQ_{n+1}}{dx} dx;$$

d'autre part, l'équation différentielle de la fonction R donne:

$$\frac{d}{dx}\left[(x^2-1)\frac{dQ_n}{dx}\right]=(n+2)(n+1)\,Q_{n+1},$$

d'où

$$\beta^{-1}=\frac{n+2}{n+1}\int x^{n+1}\,Q_{n+1}\,dx,$$

ou bien, en vertu de (8):

$$\beta^{-1}=\frac{2^{2n+1}(n+2)!\,n!\,n!\,n!}{(2n+3)(2n+1)!\,(2n+1)!}.$$

Pour calculer les coefficients A on a donc en général

$$A_n=\beta\left[\mu_n-\frac{n(n-1)}{2.(2n+1)}\mu_{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n+1)(2n-1)}\mu_{n-4}-\ldots\text{etc.}\right].\quad(12)$$

Le signe négatif de β provient de ce que l'on a pris comme facteur général x^2-1, alors que d'après la définition des limites x est toujours plus petit que 1. Tout comme les fonctions Q, on pourrait multiplier les fonctions R par un facteur constant et arbitraire, sans que l'applicabilité des formules soit diminuée. On pourrait profiter de ce facteur, soit pour permettre des développements particuliers, soit pour simplifier quelques expressions. C'est ainsi que dans le cas actuel on pourrait choisir k_n de telle façon que β devînt égal à l'unité; mais pratiquement cela ne serait d'aucun avantage, et les calculs deviendraient plus difficiles.

Ce n'est que dans le cas où l'on voudrait dresser des tables des valeurs de la fonction qu'il pourrait être utile de limiter ces valeurs de façon qu'elle ne dépassent pas l'unité, ce que l'on pourrait obtenir par l'addition d'un facteur convenable k_n et une transformation correspondant des coefficients A.

c. Cas où $u=\begin{matrix}u_1\\u_0\end{matrix}$ *pour* $x=\pm 1$.

Tandis que dans le relevé des observations de nébulosité on rencontre le cas où les fréquences doivent être posées égales à zéro aux limites, si l'on a affaire non pas aux observations originales, mais à des valeurs moyennes, p. ex. des moyennes journalières, on trouve des fréquences où les jours complètement sereins ou couverts jouent encore un rôle spécial, comme caractéristiques du climat, mais où l'on doit admettre, par

suite de la médiation, une transition continue entre les valeurs extrêmes et les valeurs intermédiaires.

Dans un pareil cas, où les courbes de fréquence prennent des formes très singulières, ne présentant aucune analogie avec les formes connues, on peut faire en sorte que les conditions aux limites soient contenues dans le premier terme de la série, tandis que tous les autres termes restent les mêmes que dans le cas traité sous b.

Le premier terme doit alors contenir trois constantes, deux pour les valeurs extrêmes, et une pour l'établissement de l'aire.

Dans l'expression

$$a_0 + b_0 x + c_0 x^2 \tag{13}$$

les constantes doivent alors satisfaire aux trois conditions,

$$\begin{aligned} u_1 &= a_0 + b_0 + c_0 \\ u_0 &= a_0 - b_0 + c_0 \\ 2a_0 + \frac{2c_0}{3} &= 1, \end{aligned}$$

de sorte que

$$\begin{aligned} 4a_0 &= 3 - (u_1 + u_0) \\ 2b_0 &= u_1 - u_0 \\ 4c_0 &= 3(u_1 + u_0) - 3. \end{aligned}$$

Le raisonnement ainsi que l'application restent, dans ce cas, tout à fait les mêmes que sous b, et l'on a de nouveau

$$\int R_{n+2} R_m' \, dx = 0, \quad (m \text{ différent de } n)$$

sauf pour le premier terme, qui prend maintenant la forme (13).

On doit donc tenir compte de cette circonstance dans le calcul de A_n, en faisant une correction qu'il est aisé de trouver.

A cet effet nous remarquons que

$$(n+1)\int x^m R_n' \, dx = \int x^m \frac{dQ_{n+1}}{dx} dx$$

$$[illegible] \int x^{[illegible]} Q_{[illegible]} \, dx$$

Pour $m < n + 2$ la dernière intégrale disparaît, et, comme R'_2 est du second degré, nous n'avons qu'à considérer ce seul cas.

Nous avons donc en général:

$$(n+1)\int x^n R_n' \, dx = (x^m Q_{n+1})_{-1}^{+1}. \quad (m<3)$$

Mais en vertu de (6)

$$(Q_{n+1})_{-1}^{+1} = \frac{2}{k_{n+1}} = \frac{2^n (n+2)!\, n!}{(2n+1)!} \text{ (pour } n \text{ pair)},$$

tandis que pour n impair l'expression s'évanouit.

Il s'ensuit aussi que

$$(x^m Q_{n+1})_{-1}^{+1} = \frac{2}{k_{n+1}} \text{ pour } m+n \text{ pair},$$

et est nul pour $m+n$ impair; pour déterminer les constantes A_n on n'a donc qu'à apporter une correction telle qu'au lieu de (12) on emploie, pour n impair

$$A_n = \beta \int u R_n' \, dx - \frac{2^{n+1} . b_0\, n!\, n!}{(2n+1)!} = \beta \int u R_n' \, dx - \frac{2^n (u_1 - u_0) n!\, n!}{(2n+1)!} \quad (14)$$

et pour n pair

$$A_n = \beta \int u R_n' \, dx - \frac{2^{n+1} (a_0 + c_0)\, n!\, n!}{(2n+1)!} =$$

$$= \beta \int u R_n' \, dx - \frac{2^n (u_1 + u_0)\, n!\, n!}{(2n+1)!}. \quad (15)$$

Je me contente de donner cet exemple d'adaptation de la méthode à des cas particuliers; on pourrait varier cela de toutes façons.

---

3. Développement entre des limites définies d'un côté, indéfinies de l'autre.

a. La fonction n'a pas de valeur limite déterminée.

Ainsi que je l'ai fait remarquer ci-dessus, les fréquences de durée et d'intensité des averses varient entre les limites asymétriques: 0 pour les plus petites valeurs, ∞ pour les plus grandes.

Cette espèce de fréquences forme donc une transition entre les cas de limites déterminées et indéterminées. Comme il n'y a pas ici de symetrie pour les limites, il n'est pas possible de choisir l'origine à partir de laquelle on commence à compter de telle façon que les fonctions impaires disparaissent par intégration; il s'ensuit qu'une distinction entre fonctions paires et impaires n'aurait pas de sens, de sorte qu'on est obligé d'employer des polynomes complets de degré ascendant.

Dans ce cas, de même que dans celui traité au § 2, il n'y a aucun avantage à placer l'origine à la moyenne arithmétique; à un point de vue logique et pratique c'est plutôt la limite zéro qui est indiquée.

Pour que le développement puisse se faire entre les limites ∞ et 0, on n'a qu'à multiplier la série des polynomes par un facteur convenable, p. ex. e^{-x}, de sorte que la courbe de fréquence devient

$$\begin{aligned} u &= e^{-x}(A_0 S_0 + A_1 S_1 + \ldots . \text{ etc.}) \\ &= A_0 \psi_0 + A_1 \psi_1 + \ldots . \text{ etc.}) \end{aligned}$$

où

$$S_n = x^n + a_1 x + a_2 x^{n-2} + \ldots . + a_n.$$

Les conditions auxquelles les coefficients a doivent satisfaire sont:

$$\int_0^\infty e^{-x} S_n dx = 0, \quad \int_0^\infty e^{-x} x S_n dx = 0 \ldots . \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} S_n dx = 0.$$

Comme

$$\int_0^\infty e^{-x} x^n dx = n!,$$

on trouve que les équations de condition générales sont

$$\begin{aligned} &n! + (n-1)! a_1 + (n-2)! a_2 + \ldots . + 1! a^{n-1} + 0! a_n = 0 \\ &(n+1)! + n! a_1 + (n-1)! a_2 + \ldots . + 2! a^{n-1} + 1! a_n = 0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &(2n-1)! + (2n-2)! a_1 + (2n-3)! a_2 + \ldots . + n! a_{n-1} + (n-1) a_n = 0. \end{aligned}$$

On en déduit que la forme générale est

$$S_n = x^n - \frac{n^2}{1!} x^{n-1} + \frac{n^2 (n-1)^2}{2!} x^{n-2} - \ldots . (-1)^n n!. \quad (16)$$

La détermination de A_n s'effectue de la même façon que dans les cas précédents, puisqu' ici aussi

$$\int_0^\infty e^{-x} S_m S_n dx = \int_0^\infty \psi_m S_n dx = 0, \quad (m < n)$$

de sorte que

$$A_n = \gamma \int_0^\infty \psi_n S_n dx,$$

où

$$\gamma^{-1} = \int_0^\infty e^{-x} S_n S_n dx = \int_0^\infty \psi_n x^n dx.$$

Mais

$$\int_0^\infty \psi_n S_n dx = -(\psi_n S_n)_0^\infty + 2\int_0^\infty \psi_n \frac{dS_n}{dx} dx,$$

ou bien, comme la dernière intégrale s'évanouit en vertu de la condition posée,

$$\gamma^{-1} = (\psi_n S_n)_0^\infty = n!\,n!$$

parce que, d'apres (16), le dernier terme seul doit être pris en considération.

L'expression de A_n devient ainsi:

$$A_n = \frac{\mu_n}{n!\,n!} - \frac{n}{1!\,n!}\frac{\mu_{n-1}}{(n-1)!} + \frac{n(n-1)}{2!}\frac{\mu_{n-2}}{n!(n-2)!} - \ldots + (-1)^n \frac{\mu_0}{n!}. \quad (17)$$

Nous avons ainsi répondu à la question posée; dans l'application à des cas particuliers il sera utile de composer les diverses relations qui existent entre les grandeurs introduites, et qui sont analogues à celles qui existent pour des fonctions sphériques.

Nous remarquons que S_n et ψ_n peuvent encore s'écrire

$$S_n = (-1)^n \left(\frac{d}{dx} - 1\right)^{(n)} x^n, \qquad \psi_n = (-1)^n \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x} x^n), \quad (18)$$

d'où

$$S_n = -nS_{n-1} + \frac{x}{n}\frac{dS_n}{dx} \quad \text{et} \quad S_n = (x-n)S_{n-1} - x\frac{dS_{n-1}}{dx};$$

et on peut déduire de là la formule récurrente:

$$S_{n+1} + (2n + 1 - x)\, S_n + n^2 S_{n-1} = 0, \tag{19}$$

où l'on peut encore remplacer S_n par ψ_n.

Puis on trouve que les équations différentielles auxquelles ces fonctions satisfont sont :

$$x \frac{d^2 S_n}{dx^2} + (1 - x) \frac{dS_n}{dx} + nS_n = 0$$

$$x \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} + (1 + x) \frac{d\psi_n}{dx} + (n + 1)\, \psi_n = 0.$$

b. Cas où $u = 0$ pour $x = 0$.

De même que nous avons arrangé la série Q pour le cas de valeurs nulles aux limites, nous pouvons arranger ici la série des ψ pour le cas où la fonction prend une valeur nulle à la limite inférieure en multipliant par x; ce cas se présente par exemple pour les fréquences de la vitesse du vent, dont la courbe commence à l'origine, puisque le calme atmosphérique absolu n'existe pas.

Par la multiplication par x le degré des polynomes est augmenté d'une unité, et on peut déduire la forme générale de la nouvelle fonction T directement de (16), en multipliant cette expression par x et écrivant $n + 1$ à la place de n, sauf dans les facteurs binomiaux.

La condition pour la détermination des coefficients a devient :

$$\int_0^\infty e^{-x} x^m T_{n+1}\, dx = 0, \quad (m < n)$$

et la forme générale est

$$T_{n+1} = x^{n+1} - \frac{n}{1!} \cdot \frac{(n+1)!}{n!} x^n + \frac{n(n-1)}{2!} \frac{(n+1)!}{(n-1)!} x^{n-1} - \ldots + (-1)^n (n+1)!\, x. \tag{20}$$

Or, il résulte immédiatement de là que

$$S_n = \frac{1}{n+1} \cdot \frac{dT_{n+1}}{dx}, \tag{21}$$

ce qui est donc une relation du même genre que celle entre les fonctions Q et R exprimée par (11).

Si l'on pose

$$T_{n+1} = x T_n',$$

il s'ensuit donc que

$$A_n = \gamma' \int_0^x u\, T_n'\, dx,$$

où

$$\gamma'^{-1} = \int_0^\infty e^{-x} T_{n+1} T_n'\, dx = \int_0^\infty e^{-x} x^n T_{n+1}\, dx =$$

$$= \int_0^\infty e^{-x} x^n \frac{dT_{n+1}}{dx} = (n+1) \int_0^\infty e^{-x} x^n S_n\, dx = (n+1)!\, n!,$$

de sorte que

$$A_n = \frac{\mu_n}{0!\,(n+1)!\,n!} - \frac{\mu_{n-1}}{1!\,n!\,(n-1)!} +$$

$$+ \frac{\mu_{n-2}}{2!\,(n-1)!\,(n-2)!} - \ldots + \frac{(-1)^n}{n!}. \quad (22)$$

Si nous nommons ψ_{n+1} la série traitée ici, de sorte que

$$\psi'_{n+1} = e^{-x} T_{n+1} = e^{-x} x T_n',$$

nous avons entre ces fonctions les relations suivantes:

$$\psi'_{n+1} = (-1)^n \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+1}) = (-1)^{n+1} x \frac{d_{n+1}}{dx^{n+1}} (e^{-x} x^n) = -x \frac{d\psi_n}{dx}$$

$$x \frac{d^2 T_n'}{dx^2} + (2-x) \frac{dT_n'}{dx} + n T_n' = 0$$

$$x \frac{d^2 T_{n+1}}{dx^2} - x \frac{dT_{n+1}}{dx} + (n+1)\, T_{n+1} = 0$$

$$x \frac{d^2 \psi'_{n+1}}{dx^2} + x \frac{d\psi'_{n+1}}{dx} + (n+1) \psi'_{n+1} = 0.$$

Tout comme la série R peut être exprimée au moyen des dérivées des fonctions Q:

$$u_R = (x^2 - 1) \sum A_n \frac{dQ_{n+1}}{dx},$$

la série ψ' peut être exprimée au moyen des dérivées de la série ψ:

$$u_{\psi'} = -x \Sigma A_n . \frac{d\psi_n}{dx}.$$

Pour l'espèce de courbes de fréquence en question, tout comme pour celles à limites déterminées, on peut introduire un changement d'échelle qui peut être d'un grand avantage.

Ce changement d'échelle a permis de simplifier les limites dans le cas des courbes considérées au § 2; ici, un pareil changement n'a pas d'influence sur les limites, qui restent 0 et ∞, si l'on remplace x par hx, mais il donne le pouvoir de rapprocher davantage de la courbe cherchée le premier terme de la série, qui détermine l'aire, de sorte que la tâche des coefficients A est allégée.

Le facteur h, qui est essentiellement positif, n'introduit aucune modification dans le traitement de la série:

$$u = e^{-hx} [A_0 S_0 (hx) + A_1 S_1 (hx) + A_1 S_1 (hx) + \ldots \text{etc.}], \quad (23)$$

mais dans (17) tous les coefficients A_n contiendront ce facteur constant, puisque

$$\gamma^{-1} = \int_0^x e^{-hx} S_n (hx) S_n (hx) \, dx = \frac{1}{h} \int_0^x e^{-t} S_n(t) S_n(t) \, dt,$$

de sorte que

$$A_n = h \left[\frac{h^n \mu_n}{n! \, n!} - \frac{n}{1!} . \frac{h^{n-1} \mu_{n-1}}{n! (n-1)!} + \ldots + \frac{(-1)^n}{n!} \right]. \quad (24)$$

On peut donc tout aussi bien remplacer, et avec avantage, la forme (23) par

$$u = he^{-hx} [A_0 S_0 (hx) + A_1 S_1 (hx) + \ldots + \text{etc.}] \quad (23a)$$

et omettre le facteur h dans (24).

On est évidemment libre de choisir comme on veut le facteur h, qui détermine l'échelle; toutefois, il est désirable de faire ce choix de telle sorte qu'il soit en harmonie avec la nature de la courbe, et de déduire donc arbitrairement des données une méthode de détermination.

A cet effet on n'a qu'à laisser tomber une des constantes dans (23), ce qui fait que l'on peut disposer de la moyenne pour définir h.

Il est tout naturel de poser

$$A_1 = 0,$$

de sorte que, comme $A_0 = 1$, la valeur de h est déterminée par:

$$\mu_1 = A_0 h \int_0^\infty e^{-hx} x\, dx = \frac{1}{h}.$$

— —

4. Développement entre les limites infinies $\pm \infty$.

Des raisons de symétrie conduisent naturellement à prendre dans ce cas, comme facteur déterminant les limites, la fonction e^{-x^2}; si pour la même raison on choisit comme origine la moyenne arithmétique, on peut, tout comme pour des limites déterminées, distinguer des polynomes pairs et impairs, puisque les fonctions impaires disparaissent par intégration entre les limites.

La série devient ainsi:

$$\begin{aligned} u &= e^{-x^2}[A_0\, U_0 + A_2\, U_2 + A_3\, U_3 + \ldots . \text{ etc.}] \\ &= A_0\, \Phi_0 + A_2\, \Phi_2 + A_3\, \Phi_3 + \ldots . \text{ etc.} \end{aligned}$$

puisque le choix de l'origine a fait disparaître le terme A_1. Pour déterminer les constantes a on a l'équation de condition

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^m\, \Phi_n\, dx = 0, \quad (m < n) \tag{25}$$

ou en général, pour n pair,

$$\begin{aligned} &[(n-1)(n-3)\ldots 1] + 2a_2\,[(n-3)(n-5)\ldots 1] + \\ &\qquad + 2^2\, a_4\,[(n-5)(n-7)\ldots 1] + \ldots + 2^{n/2} a_n = 0 \\ &[(n+1)(n-1)\ldots 1] + 2a_2\,[(n-1)(n-3)\ldots 1] + \\ &\qquad + 2^2\, a_4\,[(n-3)(n-5)\ldots 1] + \ldots + 2^{n-2/2} a_n = 0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &[(2n-3)(2n-5)\ldots 1] + 2a_2\,[(2n-5)(2n-7)\ldots 1] + \\ &\quad + 2^2 a_4\,[2n-7)(2n-9)\ldots 1] + \ldots + 2a_n\,[(n-3)(n-5)\ldots 1] = 0, \end{aligned}$$

et pour n impair:

$$[n(n-2)\ldots 1] + 2a_1\,[(n-2)(n-4)\ldots 1] + \\ + 2^2 a_3\,[(n-4)(n-6)\ldots 1] + 2^{n-4/2}\,a_{n-2} = 0$$

$$[(n+2)(n)\ldots 1] + 2a_1\,[(n)(n-2)\ldots 1] + \\ + 2^2 a_3\,[(n-2)(n-4)\ldots 1] + 2^{n-3/2}\,a_{n-2} = 0$$

. . . . . .

$$[(2n-3)(2n-5)\ldots 1] + 2a_1\,[(2n-5)(2n-7)\ldots 1] + \\ + 2^2 a_3\,[(2n-7)(2n-9)\ldots 1] + 2a_{n-2}[(n-2)(n-4)\ldots 1] = 0.$$

Il résulte de là que la forme générale du polynome est

$$U_n = x^n - \frac{n(n-1)}{2^2 . 1!}\,x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2^4 . 2!}\,x^{n-4} - \ldots \text{etc.}, \quad (26)$$

d'où l'on peut déduire que U_n et Φ_n satisfont aux équations différentielles:

$$\frac{d^2 U_n}{dx^2} - 2x\frac{dU_n}{dx} + 2n\,U_n = 0$$

$$\frac{d^2 \Phi_n}{dx^2} + 2x\frac{d\Phi_n}{dx} + 2(n+1)\,\Phi_n = 0,$$

et en même temps la formule récurrente est:

$$2\,U_{n+1} - 2x\,U_n + n\,U_{n-1} = 0.$$

La détermination des coefficients A s'effectue de la même façon que dans tous les cas précédents:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,U_m\,U_n\,dx = 0,$$

pour toutes les valeurs de m différentes de n; donc

$$A_n = \delta \int_{-\infty}^{+\infty} u\,U_n\,dx,$$

où

$$\delta^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,U_n\,U_n\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n\,x^n\,dx = \frac{n!}{2^n}\sqrt{\pi},$$

de sorte que

$$A_n = \frac{2^n}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{\mu_n}{n!} - \frac{\mu_{n-2}}{2^2 . 1!(n-2)!} + \frac{\mu_{n-4}}{2^4 . 2!(n-4)!} - \text{etc.}\right]. \quad (27)$$

Les valeurs numériques déduites de (26) et de l'équation différentielle apprennent que les Φ_n sont égaux aux dérivées $n^{mes.}$ de Φ_0 ou e^{-x^2}, à un facteur constant et arbitraire près, de sorte que l'on peut encore écrire

$$\Phi_n = k_n \frac{d^n \Phi_0}{dx^n},$$

à quoi l'on pouvait s'attendre, puisque cette valeur satisfait à la condition (25); c'est ce que l'on prouve aisément par des intégrations par parties répétées. Si on pose $k_n = 1$, il vient

$$\Phi_n = \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} = (-2)^n U_n e^{-x^2},$$

et la forme des coefficients A devient conforme à celle donnée par M. Bruns.

On peut donc tout aussi bien remplacer Φ_n par $\frac{d^n \Phi_0}{dx_n}$ que les fonctions Q par des fonctions sphériques; mais en pratique cela ne présente pas non plus d'avantage, puisqu'on surcharge les polynomes de coefficients inutiles.

Après ce que nous avons fait remarquer au § 3 à propos du changement de l'échelle, il suffira d'indiquer qu'ici aussi le grand avantage de ce changement réside dans la possibilité d'adapter directement le premier terme de la série à la forme de la courbe, tout en conservant l'aire. L'équation de la courbe devient ainsi:

$$u = e^{-h^2x^2}[A_0 U_0(hx) + A_2 U_2(hx) + \text{etc.}], \quad (28)$$

avec

$$A_n = \frac{2^n h}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{h^n \mu_n}{n!} - \frac{h^{n-2}\mu_{n-2}}{2^2 . 1!(n-2)!} + \text{etc.}\right]. \quad (29)$$

Pour choisir le facteur arbitraire h (que l'on pourrait convenablement appeler le facteur d'échelle, d'après la façon dont nous le concevons) conformément à la nature de la courbe, il est logique de poser $A_2 = 0$, ce qui nous permet de disposer de la moyenne du second ordre pour calculer h; on voit immédiatement que

$$\mu_2 = \frac{1}{2h^2}.$$

Il va de soi qu'on peut aussi faire passer de (29) dans (28) les coefficients qui ne dépendent pas de x, ce qui donne à l'équation de la courbe la forme

$$u = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2x^2} [A_0 U_0 + A_3 U_3 + A_4 U_4 + \text{etc.}].$$

Comme $A_0 \; U_0 = 1$, si l'on se contente du premier terme du développement on trouve la simple loi des erreurs:

$$u = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2x^2}.$$

5. Limites indéterminées, deux variables.

Après ce qui vient d'être dit, le traitement des observations relatives au vent ne présente plus aucune difficulté de principe, puisque, dans le calcul des moyennes des divers ordres, les deux variables (projections sur deux axes choisis arbitrairement) peuvent toujours être séparées l'une de l'autre, sans que pour le reste le traitement de la question soit modifié.

Seulement, au lieu d'une seule moyenne de chaque ordre, nous aurons $p + 1$ moyennes d'ordre p.

Si nous représentons par V_n le même polynome que U_n, mais en y au lieu de x, comme $U_0 = V_0 = 1$ le développement prend la forme:

$$u(x,y) = e^{-x^2-y^2} [A_0 + A_{1.0} U_1 + A_{0.1} V_1 + A_{2.0} U_2 + A_{1.1} U_1 V_1 + \\ + A_{0.2} V_2 + A_{3.0} U_3 + A_{2.1} U_2 V_1 + A_{1.2} U_1 V_2 + A_{0.3} V_3 + \text{etc.}]. \quad (30)$$

La forme générale des polynomes est:

$$U_n V_m$$

et, comme on a ici encore:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2-y^2} (U_n V_m)(U_p V_q) \, dx dy = 0$$

pour toutes les valeurs de p différentes de n et toutes les valeurs de q differentes de m,

$$A_{nm} = \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2-y^2} u(U_n V_m)\, dx dy,$$

où

$$\varepsilon^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2-y^2} (U_n V_m)^2\, dx dy = \frac{n!m!}{2^{n+m}} \pi. \qquad (31)$$

Il résulte des considérations du § 4 qu'à la fonction

$$\Phi_{nm} = e^{-x^2-y^2} U_n V_m$$

on peut aussi donner la forme

$$\Phi_{nm} = k_{nm} \frac{d^{n+m}}{dx^n dy^m} \Phi_0 = k_{nm} \frac{d^{n+m}}{dx^n dy^m} e^{-x^2-y^2},$$

puisque cette forme satisfait à la condition posée; la série (30) prend ainsi la forme d'une somme de dérivées, tout comme la série de M. Bruns, et

$$\Phi_{nm} = (-2)^{n+m} U_n V_m e^{-x^2-y^2};$$

en même temps (31) doit être modifié d'une façon conforme.

S'il est possible de transporter l'origine des coordonnées à la moyenne arithmétique en corrigeant les projections pour les valeurs moyennes, les termes $A_{1.0}$ et $A_{0.1}$ disparaissent de (30).

Si l'on veut modifier les valeurs de l'échelle conformément à la nature des données, on doit remplacer partout x et y par hx et $h'y$, et (31) devient

$$\varepsilon^{-1} = \frac{n!m!}{2^{n+m}} \frac{\pi}{hh'}.$$

Pour déterminer les facteurs d'échelle h et h', on doit alors poser

$$A_{2.0} \text{ et } A_{0.2} = 0,$$

de sorte que l'on peut disposer des deux moyennes du 2d ordre non mélangées pour calculer les constantes, et:

$$\mu_2(x) = \frac{1}{2h^2} \text{ et } \mu_2(y) = \frac{1}{2h'^2}.$$

Enfin, si l'on fait tourner les axes de manière à les faire coïncider avec les axes principaux d'inertie, on doit poser aussi $A_{1.1} = 0$, ce qui permet de calculer la direction des axes principaux.

La série (30) devient ainsi:

$$\begin{aligned} u = e^{-x^2-y^2}[A_0 &+ A_{3.0}U_3 + A_{2.1}U_2V_1 + A_{1.2}U_1V_2 + A_{0.3}V_3 + \\ &+ A_{4.0}U_4 + A_{3.1}U_3V_1 + A_{2.2}U_2V_2 + A_{1.3}U_1V_3 + \\ &+ A_{0.4}V_4 + \text{etc.} \end{aligned}$$

où tous les termes, à l'exception du premier, représentent des écarts de la loi exponentielle normale; les termes de degré impair donnent une mesure des diverses espèces d'obliquités, ceux de degré pair une mesure des diverses espèces d'écarts symétriques.

SUR UNE MÉTHODE D'EXTRACTION DES ENZYMES ET PRO-ENZYMES DE LA MUQUEUSE DU CANAL DIGESTIF ET LA DÉTERMINATION DE LEUR DISTRIBUTION TOPIQUE,

PAR

H. J. HAMBURGER.

I. Introduction. Principe de la méthode.

La méthode que l'on a appliquée jusqu'ici pour extraire les enzymes et pro-enzymes de la muqueuse de l'estomac et du canal intestinal est celle-ci, que l'on isole la muqueuse et qu'on la soumet à l'extraction dans un état finement divisé, avec ou sans addition de substances empêchant la putréfaction; puis on sépare la substance à étudier dans un état plus ou moins pur, par des précipitations et dissolutions répétées.

S'il s'agit de connaître la répartition de l'enzyme sur diverses parties de la muqueuse, autrement dit si l'on veut examiner la distribution topique de l'enzyme, on a l'habitude de faire des extraits de poids égaux ou de surfaces égales et d'en déterminer quantitativement l'action spécifique.

Il est à peine besoin de dire que ces méthodes sont compliquées et de longue durée. Un grand inconvénient est surtout que dans l'extraction l'enzyme est mélangé avec un grand nombre d'autres constituants de la muqueuse.

Nous nous sommes occupé depuis quelque temps de la question de savoir quelles sont les forces qui poussent les enzymes (ou pro-enzymes) vers la surface de la muqueuse, et nous avons tâché plus particulièrement de décider si l'on a affaire ici à une cataphorèse, c. à d. si dans la vie normale les enzymes (ou pro-enzymes) sont emportés par un courant électrique, produit par une excitation naturelle des fibres

nerveuses secrétantes [1]). Je ne m'étendrai pas pour le moment sur les résultats de ces recherches. Je dirai tout simplement que l'expérience se fit en plaçant sur la muqueuse un petit cylindre d'agar-agar solidifié, dans lequel était fixée une électrode en platine; et nous avons examiné si, en lançant un faible courant du côté musculaire de la muqueuse vers la surface, l'enzyme ou le pro-enzyme passait des cellules épithéliales dans l'agar-agar.

Dans le cas ou l'enzyme ou le pro-enzyme sont effectivement emportés par cataphorèse, nous avions quelque raison de nous attendre à constater leur passage dans l'agar-agar, puisque les recherches de GRAHAM [2]), VOIGTLÄNDER [3]) et d'autres auteurs ont appris que la vitesse de diffusion est tout aussi grande dans les colloïdes que dans l'eau où ces colloïdes sont dissous. Et si l'on objectait à cela que ces expériences ont été faites uniquement avec des cristalloïdes, les recherches de M. C. EYKMAN [4]) ont clairement prouvé que des colloïdes peuvent se diffuser dans d'autres colloïdes (gélatine dans agar-agar).

Mais avant de tâcher d'établir l'influence d'un courant constant sur le passage d'enzyme dans l'agar-agar, nous avons voulu savoir jusqu'à quel point le ferment diffuserait dans l'agar-agar *sans l'intervention d'un courant.*

Or, nous avons constaté nettement qu'un pareil passage se produit. Et nous croyons avoir trouvé par là un moyen d'extraire sans difficulté, et dans un état assez pur, les enzymes, et peut-être aussi les pro-enzymes, des muqueuses. On n'obtiendrait pas ainsi une extraction complète, mais du moins il y avait lieu d'espérer que la méthode serait applicable à la détermination comparative de la teneur en enzyme des diverses parties de la muqueuse, et cela d'une façon relativement simple.

---

[1]) HAMBURGER. Osmotischer Druck u. Ionenlehre. T. II, p. 433 et suiv.

[2]) GRAHAM, LIEBIG's *Ann.*, 121, 1, 1862.

[3]) VOIGTLÄNDER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 3, 316, 1889. Pour la bibliographie relative à ce sujet, voir COHEN, Vorträge für Aerzte über Physikalische Chemie, 2e Aufl., 1907, p. 128.

[4]) C. EYKMAN, *Centralbl. f. Bakteriol.*, 29, 841, 1901.

II. Exécution de la méthode.

Des bouts de tube de verre, qui dans nos expériences avaient un diamètre intérieur de 22 mm. et une hauteur de 30 mm., furent usés à l'émeri d'un côté et appliqués par le côté ainsi aplani sur une plaque de verre, de préférence du verre à glaces. Dans chacun de ces petits cylindres de verre nous avons introduit, à l'aide d'une pipette, 3 cm³. d'agar-agar liquide. Je ne parlerai pas de la préparation de ce liquide; on la trouve dans tous les manuels de technique bactériologique. Je me contenterai de remarquer qu'il est recommandable de laisser refroidir la solution liquide d'agar-agar jusqu'à 45° environ avant d'en prendre la quantité voulue dans la pipette, sans quoi on risque de la voir s'écouler en partie par le fond du cylindre de verre, en raison de sa trop grande fluidité.

Au bout de quelque temps les petits cylindres d'agar-agar se sont figés et on les place, encore entourés de leur enveloppe de verre, sur les parties à examiner de la muqueuse, étalée et lavée si c'est nécessaire. Pour ce lavage, qui sert aussi à enlever éventuellement le mucus, nous nous servons d'ordinaire d'une solution à 0,9 % de *NaCl*. Cependant des expériences faites spécialement dans ce but sur la muqueuse de l'estomac nous apprirent qu'un simple lavage à l'eau donne aussi de bons résultats, au moins pour cet organe-là.

Nous laissons les petites colonnes d'agar pendant 8 heures au moins sur la muqueuse préalablement lavée, afin de donner aux enzymes et pro-enzymes l'occasion de se diffuser dans l'agar.

Dans le cas où les recherches se rapportent à la *pepsine et au pepsinogène de la muqueuse de l'estomac*, les petites colonnes d'agar sont réduites en miettes et mélangées avec 3 cm³. d'une solution à 0,4 % de *HCl*. Nous employons à cet effet de petits flacons cylindriques à bouchon rodé, de 24 mm. de diamètre et de 48 mm. de hauteur. Dans ces petits flacons nous introduisons les petits cylindres d'albumine, préparés suivant la méthode de Mett. Après les avoir laissés en contact avec la suspension d'agar pendant 10 heures ou plus, à la température du corps, nous déterminons à l'aide d'une échelle graduée en millimètres la quantité de substance digérée aux deux extrémités des petites colonnes d'albumine; puis nous remettons les colonnes dans le liquide et nous reprenons les mesures quelques heures après. Nous mettons d'ordinaire deux petits

tubes à albumine dans chaque flacon. On objectera peut-être que la présence de particules solides d'agar devait entraver l'action de la pepsine sur l'albumine. Cependant, nous avons reconnu que tel n'était pas le cas: car d'abord on observe qu'aux quatre extrémités les deux petites colonnes d'albumine ont perdu a peu près une même couche, ce qui probablement ne serait pas si de temps à autre un petit bouchon d'agar gênait le contact du liquide digérant. Et en second lieu nous avons constaté que, si on fait l'expérience avec un liquide d'où les particules d'agar ont été éliminées par filtration, le degré de digestion est exactement le même que si les particules d'agar sont encore présentes dans le liquide.

Lorsque les recherches ne se rapportent qu'au pepsinogène de la muqueuse de l'estomac, nous employons non pas de l'agar neutre mais alcalin, notamment une masse de 2 % d'agar dans une solution de Na^2CO^3 à 3 pour mille. Les recherches de LANGLEY [1]) ont notamment appris que la pepsine est décomposée par le carbonate de sodium en cette concentration, mais non le pepsinogène.

Il est évident qu'en dehors de la pepsine et du pepsinogène l'agar neutre absorbe aussi de la *chymosine* et de la *prochymosine*. Et effectivement nous avons constaté que le masse d'agar a pris la propriété de faire cailler le lait.

On peut examiner la *muqueuse de l'intestin* d'une façon analogue. On reconnaît que l'agar neutre absorbe de l'*entérocinase* et de l'*érepsine*. La quantité d'entérocinase présente dans l'agar se détermine en hachant l'agar en menus morceaux, en le mélangeant avec de l'eau, filtrant et mettant l'extrait ainsi obtenu en contact avec le suc inactif exprimé d'un pancréas frais et avec deux petits tubes à albumine.

Le lecteur attentif aura remarqué que dans cette expérience de digestion de l'albumine il n'y a pas de particules d'agar dans le liquide, comme c'était le cas pour le suc gastrique; ils étaient enlevés avant l'action du liquide sur les tubes à albumine. Nous avions reconnu notamment que la présence d'agar-agar entravait considérablement la décomposition de l'albumine par la *trypsine*.

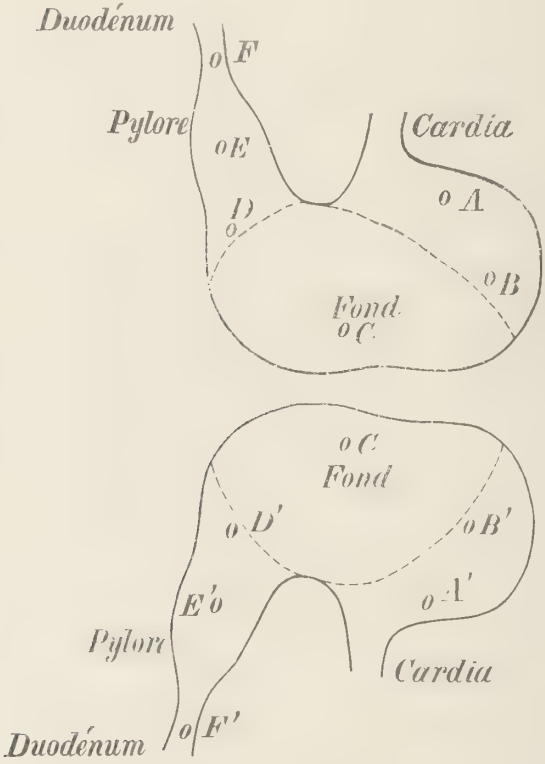
Pour déterminer la quantité d'*érepsine* absorbée par l'agar nous enlevions aussi les particules d'agar et nous laissions donc la peptone agir sur l'extrait *clair*.

[1]) LANGLEY, *Journ. of Physiol.*, 3, 253, 1882.
LANGLEY and EDKINS, *Ibid.*, 7, 371, 1886.

Voici maintenant les résultats de quelques recherches effectuées par la méthode décrite ici en grands traits. En même temps je donne encore quelques détails relatifs à la façon dont les expériences ont été faites.

III. Quelques expériences.

1. *Répartition de la pepsine (pepsinogène incl.) sur la muqueuse de l'estomac.*



Un estomac de porc fut coupé en deux portions symétriques suivant la grande et la petite courbure, et lavée au sel marin à 0,9 %. Puis les deux moitiés furent étalées sur un plan et nous y avons placé de petites colonnes à 2 % d'agar-agar neutre aux endroits indiqués par *A*, *B*, *C* etc. dans la figure ci-dessus.

On voit que *A* se trouve dans la région du cardia,
B dans la région limite entre le cardia et le fond,
C dans la région du fond,
D dans la région limite entre le fond et le pylore,
E dans la région du pylore,
F dans le duodénum près du pylore.

Remarquons encore à propos de cette figure, que pour *toutes* nos expériences sur la muqueuse de l'estomac les lettres ont la même signification.

Dans l'expérience dont le tableau I fait connaître les résultats, les petites colonnes d'agar de 3 cm³. demeurèrent pendant 14½ heures sur la muqueuse. Puis l'agar fut haché, mélangé avec 3 cm³. de *HCl* à 0,4 % et chacun des mélanges ainsi obtenus fut mis dans la possibilité d'exercer son influence digestive sur deux petits tubes à albumine.

Les quatre nombres qui, dans le tableau suivant, sont reliés par le signe +, représentent les épaisseurs des couches d'albumine digérées aux 4 bouts des deux tubes.

Tableau I.

Digéré après 12½ heures.

A ... ½ + ½ + ½ + ½ = 2 mm.		*A'* ... ½ + ¾ + ½ + ½ = 1¾ mm.	
B ... ¾ + ¾ + ½ + ¾ = 2¾ „		*B'* ... ¾ + ¾ + ¾ + ¾ = 3 „	
C ... 2 + 2 + 2 + 2¼ = 8¼ „		*C'* ... 2 + 2 + 2 + 2 = 8 „	
D ... 1½ + 1¼ + 1½ + 1½ = 5¾ „		*D'* ... 1½ + 1½ + 1½ + 1½ = 6 „	
E ... 1¼ + 1¼ + 1½ + 1¼ = 5¼ „		*E'* ... 1¼ + 1¼ + 1¼ + 1½ = 5¼ „	
F ... ⅓ + ⅓ + ⅓ + ⅓ = 1⅓ „		*F'* ... ⅓ + ⅓ + ⅓ + ⅓ = 1⅓ „	

Il résulte de ce tableau :

1°. que dans la région du cardia (*A* et *A'*) la teneur en pepsine est faible, qu'elle augmente du côté du fond (*B* et *B'*), où (*C* et *C'*) elle atteint son maximum pour diminuer de nouveau vers le pylore (*D* et *D'*). Il y a encore de la pepsine dans le duodénum, mais en faible quantité.

2°. que la teneur en pepsine est la même en des endroits correspondants des deux moitiés de l'estomac.

Parlant ici de pepsine, nous entendons par là pepsine + pepsinogène. Car nous avons déjà dit que le pepsinogène passe aussi dans

l'agar, et l'expérience suivante le prouvera. Mélangé à l'acide chlorhydrique il se transforme en pepsine et a donc été déterminé quantitativement en même temps que la pepsine déjà libre.

2. *Distribution du pepsinogène.*

Ainsi que je l'ai déjà dit, les recherches de Langley ont appris que, contrairement à ce qui a lieu pour la pepsine, le pepsinogène supporte une solution de Na^2CO^3 à 0,3 % sans être décomposé. Nous avons profité de cette circonstance pour essayer de retirer du pepsinogène de la muqueuse. Dans ce but nous avons placé sur la muqueuse de petites colonnes d'agar composées de 2 % d'agar dans une solution de Na^2CO^3 à 0,3 %. Ces petites éprouvettes d'agar avaient de nouveau un diamètre de 22 mm. et un volume de 3 cm³.

Je dirai en passant que des expériences spéciales nous avaient appris que dans une pareille masse alcaline d'agar la pepsine perd instantanément et définitivement son pouvoir digérant.

Il n'y a plus grand'chose à ajouter à la méthode d'expérimentation. Disons encore que l'agar alcalin fut finement haché après avoir été mis en contact avec la muqueuse, qu'il fut neutralisé au moyen d'acide chlorhydrique dilué et mélangé ensuite avec 3 cm³. de HCl à 0,4 %. Par là on mettait en liberté la pepsine du pepsinogène. Les expériences de digestion à l'aide de petits tubes à albumine donnèrent les résultats mentionnés dans le tableau suivant, où les épaisseurs des 4 couches d'albumine digérées dans les deux tubes ont été chaque fois additionnées.

Tableau III.

Les colonnes d'agar sont restées pendant 20 heures sur la muqueuse.

Quantité d'albumine digérée après 8 heures		Quantité d'albumine digérée après 18 heures	
A . . . 0 mm.;	*A'* . . . 0 mm.	*A* . . . 0 mm.;	*A'* . . . 0 mm.
B . . . 0 „ ;	*B'* . . . 0 „	*B* . . . 1½ „ ;	*B'* . . . 1½ „
C . . . 8 „ ;	*C'* . . . 8 „	*C* . . . 10 „ ;	*C'* . . . 9½ „
D . . . 4,4 „ ;	*D'* . . . 4,2 „	*D* . . . 6,2 „ ;	*D'* . . . 6,9 „
E . . . 4 „ ;	*E'* . . . 4 „	*E* . . . 5 „ ;	*E'* . . . 5,2 „
F . . . 0 „ ;	*F'* . . . 0 „	*F* . . . 1 „ ;	*F'* . . . 1 „

On voit *que la région du cardia* (*A et A'*) *n'a pas fourni de pepsinogène*; du reste, dans plusieurs expériences l'agar neutre n'en extrayait pas non plus de pepsine.

Dans la région limite entre le cardia et le fond il y avait du pepsinogène, mais en faible quantité. La quantité de pepsinogène était considérable dans le fond (*C*)*: elle diminuait graduellement vers le pylore* (*D et E*).

3. *Jusqu'à quel point la durée du contact des colonnes d'agar avec la muqueuse influe-t-elle sur la quantité d'enzyme et de pro-enzyme trouvée?*

Pour répondre à cette question l'estomac fut divisé en deux moitiés. Sur l'une des deux moitiés nous avons placé en *A*, *B*, *C* etc. deux colonnes *neutres* d'agar, et aux endroits correspondants *A'*, *B'*, *C'* etc. de l'autre moitié deux cylindres *alcalins*. De chaque paire d'éprouvettes placées en *A*, *B*, *C* etc., *A'*, *B'*, *C'* etc. nous en laissions une pendant 18 heures sur la muqueuse, et l'autre pendant 36 heures; après quoi elles furent enlevées et triturées. Dans chacune des deux séries d'expériences nous avons permis à l'agar devenu ainsi actif d'agir pendant 20 heures sur les tubes à albumine. Les tableaux suivants font connaître les résultats d'une façon suffisamment claire.

Tableau IV.

Détermination de la quantité de pepsine + pepsinogène qui a passé dans l'agar neutre, après que celui-ci est resté en contact avec la muqueuse

	pendant 18 heures	pendant 36 heures
A	0 mm. d'albumine	$2\frac{1}{2}$ mm. d'albumine
B	1 „ „	$3\frac{1}{2}$ „ „
C	4,8 „ „	16 „ „
D	3,4 „ „	7 „ „
E	3 „ „	5,4 „ „
F	0 „ „	2 „ „

Tableau V.

Détermination de la quantité de pepsinogène qui a passé dans l'agar alcalin, après que celui-ci est resté en contact avec la muqueuse

	pendant 18 heures	pendant 36 heures
A'	0 mm. d'albumine	$1\frac{1}{2}$ mm. d'albumine
B'	0 „ „	$2\frac{3}{4}$ „ „
C'	3,8 „ „	10 „ „
D'	2,4 „ „	$5\frac{1}{2}$ „ „
E'	1,2 „ „	3 „ „
F'	0 „ „	1 „ „

Il résulte de ces deux tableaux qu'après 36 heures il a passé dans l'agar plus de pepsine, et aussi plus de pepsinogène, qu'après 18 heures.

En outre, une comparaison des deux tableaux IV et V prouve que dans les expériences faites à l'agar neutre la quantité d'albumine digérée est plus grande que dans celles où l'on a employé de l'agar alcalin. Ce résultat peut être considéré comme une garantie d'exactitude de la méthode; en effet, l'agar neutre peut absorber de la pepsine et du pepsinogène; ce dernier met de la pepsine en liberté sous l'influence de l'acide chlorhydrique; par contre, dans l'agar alcalin on ne trouve que du pepsinogène. Enfin, comme dans toutes nos expériences, sans exception, la teneur en enzyme ou pro-enzyme était la même en des points identiques des deux moitiés symétriques de l'estomac.

Je ferai encore remarquer que la digestion d'albumine du sérum est beaucoup plus rapide que celle d'albumine d'œuf que nous avons employée. C'est M. Glässner qui le premier attira l'attention sur cet avantage du sérum caillé, et je puis confirmer cet avantage par l'expérience que j'ai moi-même acquise. L'albumine de sérum a encore cet autre avantage qu'on peut s'en servir dans des tubes de verre sans préparation préalable, comme une fine division ou une filtration, donc après l'avoir tout simplement solidifiée.

Des circonstances fortuites ont fait cependant que les expériences décrites ici n'ont pas été faites avec de l'albumine de sérum.

4. *Distribution du ferment de la caillette.*

Pour déceler le ferment de la caillette et connaître sa distribution sur la muqueuse de l'estomac, nous avons appliqué à peu près la même méthode que pour l'étude de la pepsine et du pepsinogène. Seulement les éprouvettes d'agar avaient un plus grand diamètre (35 mm. au lieu de 22) que dans les expériences relatives à la pepsine; et le volume était aussi plus grand: 5 cm³. au lieu de 3. Puis, le ferment de la caillette devait évidemment être dosé d'une autre façon. Après que les colonnes d'agar furent restées pendant quelques heures sur la muqueuse, l'agar fut finement haché et mélangé dans un tube à essais avec $^1/_2$ cm³. de *HCl* à 0,4 % et puis avec 10 cm³. de lait. Après cela le tube fut plongé dans un bain d'eau de 37,5°, et après chaque demi-minute on nota les tubes où le lait se caillait.

La présence d'un peu d'acide chlorhydrique n'avait pas d'influence désavantageuse sur l'expérience; des épreuves de contrôle avaient établi qu'un mélange de 5 cm³. d'agar neutre, $^1/_2$ cm³. de *HCl* à 0,4 % et 10 cm³. de lait mettait plus d'une heure à se cailler. Ainsi que le prouve la série suivante, l'addition de $^1/_2$ cm³. de *HCl* seulement aura a peine influé sur l'action coagulante du ferment de la caillette.

Tableau VI.

Coagulation visible.

pour *A*	au bout de	3	minutes	pour *A'*	au bout de	3	minutes
„ *B*	„	2	„	„ *B'*	„	2	„
„ *C*	„	1	„	„ *C'*	„	1	„
„ *D*	„	$1^1/_2$	„	„ *D'*	„	$1^1/_2$	„
„ *E*	„	$2^1/_2$	„	„ *E'*	„	$2^1/_2$	„

Cette expérience prouve que la distribution de la chymosine (prochymosine incl.) est semblable à celle de la pepsine (propepsine incl.); ce résultat confirme les observations d'autres auteurs [1]).

[1]) Nencki u. Sieber, *Zeitschr. f. physiol. Chemie*, 32, 291, 1901; Pekelharing, *ibid.*, 35, 8, 1902; Pawlow u. Parastschuk, *ibid.*, 42, 415, 1904; Sawjalow, *ibid.*, 46, 307, 1905.

L'expérience apprend en second lieu que l'action du ferment est la même en des points correspondants des deux moitiés symétriques de l'estomac.

5. *Distribution de l'entérocinase sur la muqueuse de l'intestin.*

Sur la muqueuse du duodénum, du jéjunum, de l'iléum, du cœcum et du colon, ouverts dans le sens de la longueur, nous avons placé des colonnes d'agar de 3 cm³. Après les y avoir laissées pendant 24 heures, nous les avons triturées et extraites avec 3 cm³. d'une solution de *NaFl* à 2 %. Puis nous avons ajouté à 2 cm³. de filtrat 6 cm³. de suc pancréatique dilué. Ce suc avait été obtenu en exprimant le pancréas d'un porc récemment tué, et en mélangeant le liquide épais avec une solution de *NaFl* à 2 %; le mélange fut d'ailleurs filtré.

Dans le mélange de 6 cm³. de ce liquide pancréatique dilué et de 2 cm³. de filtrat d'agar nous avons placé deux tubes à albumine. Nous avons fait en outre des expériences de contrôle en prenant 2 cm³. de filtrat d'agar et 6 cm³. de solution de *NaFl* au lieu de 6 cm³. du liquide pancréatique dilué. Nous avons noté la digestion de l'albumine au bout de 19 et 44 heures.

Le tableau suivant fait connaître le résultat d'une des séries d'expériences.

Tableau VII.

	2 cm³. d'extrait duodénum-agar		2 cm³. d'extrait jéjunum-agar		2 cm³. d'extrait iléum-agar	
	+ 6 cm³. de liquide pancréatique	+ 6 cm³. de solution *NaFl*	+ 6 cm³. de liquide pancréatique	+ 6 cm³. de solution *NaFl*	+ 6 cm³. de liquide pancréatique	+ 6 cm³. de solution *NaFl*
Quantité d'albumine digérée après 19 heures	7,2 mm.	0 mm.	6,4 mm.	0 mm.	5,6 mm.	0 mm.
Quantité d'albumine digérée après 44 heures	12,4 „	0 „	11,2 „	0 „	10 „	0 „

Il résulte de cette série d'expériences *que la quantité d'entérocinase diminue graduellement de haut en bas : ce résultat s'accorde avec ce qu'ont observé* Chepowalnikow, Delezenne, Frouin *et* Falloise.

Je ne parlerai pas ici des expériences qui ont prouvé que, dans la digestion de l'albumine par la trypsine, la présence d'agar ralentit l'ac-

tion; je ne parlerai pas davantage de l'influence que la durée du contact de l'agar avec la muqueuse de l'estomac exerce sur le passage de l'entérocinase. Je compte y revenir à une autre occasion.

Je me contenterai de mentionner encore une expérience qui apprend comment l'entérocinase diffusée dans l'agar se partage entre l'agar et l'eau, lorsque l'agar finement divisé est délayé dans de l'eau.

On mélange 5 cm³. d'agar liquide avec 2 cm³. d'extrait aqueux de la muqueuse de l'intestin. On prend 2 × 3 cm³. de ce mélange et on les verse dans les tubes cylindriques dont j'ai parlé plus haut. Lorsque l'agar est figé, on le hache menu et on le mélange chaque fois avec 2 cm³. d'eau. Puis on abandonne le mélange à lui-même pendant une heure, à la température du corps, pour lui donner l'occasion de céder de l'entérocinase.

Après refroidissement on filtre, on mesure deux fois 1 cm³. et on les mélange avec 2 cm³. de liquide pancréatique inactif (1 : 25). Dans les deux mélanges I et II on met deux tubes à albumine.

A côté de cette expérience on en a fait une autre en tous points semblable, sauf qu'au lieu de 5 cm³. d'agar on a pris 5 cm³. d'eau. Il n'était évidemment pas question, dans ce cas, de trituration. Mais les quantités restaient les mêmes.

Tableau VIII.

Liquide	Digest. après	Expérience I	Expérience II
5 cm³. d'**agar** + 2 cm³. d'extrait intestinal; dont 2 × 3 cm³. finement divisés, mélangés avec 2 cm³. d'eau; 2 × 1 cm³. de ce mélange sont mélangés chacun avec 2 cm³. de liquide pancréatique.	4 heures	1 + 1 + 1 + 1 = 4 mm	1 + 1 + 1 + $^3/_4$ = $3^3/_4$ mm,
	16 „	$3^1/_2 + 4^1/_2 + 3^1/_2 + 4 = 15^1/_2$ mm.	$3^1/_2 + 3^1/_2 + 3^1/_2 + 4 = 14^1/_2$ mm.
	25 „	6 + 5 + 6 + 5 = 22 mm.	5 + 5 + 6 + 5 = 21 mm.
5 cm³. d'**eau** + 2 cm³. d'extrait intestinal; dont 2 × 3 cm³. mélangés avec 2 cm³. d'eau; 2 × 1 cm³. de ce mélange sont mélangés chacun avec 2 cm³. de liquide pancréatique.	4 „	$1^1/_4 + 1^1/_4 + 1 + 1 = 4^1/_2$ mm.	$1^1/_4 + 1 + 1^1/_2 + 1^1/_4 = 5$ mm.
	16 „	$4 + 4^1/_2 + 4 + 4 = 16^1/_2$ mm.	$4 + 3^1/_2 + 4 + 4^1/_2 = 17$ mm.
	25 „	6 + 5 + 5 + 6 = 22 mm.	5 + 5 + 5 + 6 = 21 mm.

Ce tableau ne laisse plus le moindre doute que la méthode suivant laquelle l'agar est extrait à l'eau donne des résultats dignes de confiance. *Les résultats sont les mêmes que si l'agar était de l'eau. L'entérocinase doit donc se partager également entre l'agar et l'eau.*

Nous avons constaté la même chose pour la pepsine.

Enfin voici encore une série d'expériences qui prouve que l'*érepsine* aussi passe dans l'agar-agar; on a donc là le moyen d'examiner sa distribution sur la muqueuse de l'intestin.

6. *Distribution de l'erepsine.*

L'agar à 2 % ne fut pas dissous dans l'eau, mais dans une solution à 2 % de *NaCl*, parce que la quantité d'érepsine qui passait de l'intestin dans l'agar dans le même temps que dans les expériences précédentes n'était pas assez grande. Il était donc recommandable de laisser séjourner l'agar au moins 2 × 24 heures sur la muqueuse de l'estomac, mais dans ces conditions il fallait prendre des précautions pour éviter la putréfaction.

On sait que l'action de l'érepsine consiste en son pouvoir de transformer l'hémialbumose et la peptone en des produits qui ne donnent plus la réaction du biuret.

M. Vernon [1]) a basé là-dessus une méthode colorimétrique, pour déterminer le degré de la transformation produite par l'érepsine, et M. Falloise [2]) e. a. a appliqué cette méthode avec succès. Nous avons également tiré parti de cette méthode, bien que sous une forme quelque peu modifiée. Elle consistait en principe à mélanger une solution de $CuSO^4$ avec une solution de *NaOH*; avec un pareil liquide la peptone donne une coloration rouge violacé. Plus la solution de peptone dont on est parti se transforme par l'érepsine, plus la coloration rouge violacé est faible. On examine maintenant quelle est la quantité d'eau avec laquelle on doit diluer le liquide étalon pour donner la coloration rouge violacé observée.

Voici ce qu'une de nos expériences a appris.

La solution de peptone (Witte) sur laquelle a agi l'extrait *duodénum-*

---

[1]) Vernon, *Journ. of Physiol.*, 30, 330, 1903.

[2]) Falloise, *Archives intern. de physiol.*, 2, 299, 1903/4.

agar, contient encore **16.2** % de la quantité primitive de peptone. La solution sur laquelle a agi, pendant le même temps, l'extrait *jéjunum*-agar contient encore **16** % de la quantité primitive, et enfin celle sur laquelle l'extrait *iléum*-agar a agi pendant le même temps contient encore **14** % de la quantité primitive de peptone.

Il résulte de là que dans le jéjunum et dans l'iléum il y a plus d'érepsine que dans le duodénum, et ceci s'accorde avec les résultats obtenus par M. Falloise, pour autant que lui aussi trouva beaucoup plus d'érepsine dans le jéjunum que dans le duodénum. Mais, tandis que nous trouvons beaucoup plus d'érepsine dans l'iléum que dans le duodénum, M. Falloise ne trouve qu'une faible différence, bien que dans le même sens. Remarquons toutefois que nos expériences ont porté sur le porc, alors que celles de M. Falloise se rapportaient au chien.

J'ajouterai encore que nous avons trouvé à peine de l'érepsine et de l'entérocinase dans les plaques de Peyer.

Un certain nombre des expériences décrites ici ont été faites par M. R. A. B. Oosterhuis, candidat en médecine, assistant au laboratoire de physiologie.

Conclusion.

Les expériences précédentes ont appris:

1°. Que si on place des colonnes d'agar sur la muqueuse de l'estomac et du canal intestinal, des enzymes et pro-enzymes passent de la muqueuse dans l'agar. Nous avons examiné à ce point de vue la pepsine avec le pepsinogène, la chymosine, la prochymosine, l'entérocinase et l'érepsine.

2°. L'eau extrait ces ferments de l'agar-agar, du moins en partie. Des recherches quantitatives ont même appris que la pepsine + pepsinogène ainsi que l'entérocinase se partagent également entre l'agar-agar et l'eau.

3°. Les faits mentionnés sous 1 et 2 nous fournissent un moyen simple de retirer les ferments de la muqueuse et d'établir quantitativement leur distribution.

A cet effet on n'a qu'à laisser séjourner de petites colonnes d'agar-

agar solidifié, de mêmes dimensions, pendant le même temps sur diverses parties de la muqueuse et à déterminer ensuite quantitativement et comparativement l'action spécifique de l'enzyme à examiner, contenu dans l'extrait aqueux de l'agar.

4°. Les résultats fournis par cette nouvelle méthode au sujet de la distribution des ferments mentionnés dans le canal digestif du porc s'accordent avec ceux que la plupart des observateurs ont obtenu chez le chien, par l'application des méthodes d'extraction ordinaires.

5°. L'avantage de notre méthode sur les méthodes usuelles réside, outre dans sa grande simplicité, dans cette circonstance que l'enzyme à examiner est beaucoup moins souillé par les produits de décomposition des éléments muqueux.

Il me semble que la méthode peut surtout rendre de grands services dans l'étude de la répartition des enzymes chez des individus qui ont souffert dans leur vie d'une maladie de l'estomac ou du canal intestinal (ulcères de l'estomac, de l'intestin, etc.).

On peut d'ailleurs prévoir que d'autres ferments encore que ceux qui ont été examinés jusqu'ici passent dans l'agar-agar et pourront être dosés d'une manière analogue.

Enfin, il me semble que la méthode est très recommandable pour des expériences de cours, surtout parce qu'en ajoutant à l'agar du rouge du Congo ou un autre indicateur on peut en faire voir d'une manière démonstrative la teneur acide ou alcaline.

Groningue, septembre 1907.

SUR LA SURFACE MINIMA CYCLIQUE

PAR

J. C. KLUYVER. [1])

ENNEPER [2]) a prouvé qu'il existe une surface minima formée d'un système de cercles tous placés dans des plans parallèles, et dont les centres sont situés sur une courbe plane.

Supposons que cette courbe passe par l'origine des coordonnées rectangulaires, qu'elle soit placée dans le plan XZ et que le cercle variable, à centre $(\xi, 0, \zeta)$ et rayon R, générateur de la surface, soit toujours placé dans un plan parallèle à XY. Les coordonnées rectangulaires x, y, z d'un point de la surface sont alors données par les équations:

$$x = \xi + R\cos\alpha, \qquad y = R\sin\alpha, \qquad z = \zeta,$$

qui les expriment au moyen des deux paramètres α et ζ. On trouve qu'il est satisfait à l'équation différentielle des surfaces minima si

$$R^2(\xi'' R\cos\alpha + RR'') - R^2(1 + \xi'^2 + R'^2 + R'^2 + 2\xi' R'\cos\alpha) = 0$$

où les accents indiquent des dérivations par rapport à ζ.

Cette équation se décompose en

$$\xi'' R = 2\xi' R'$$

et

$$RR'' = 1 + \xi'^2 + R'^2.$$

La première partie donne

$$\xi' = \frac{AR^2}{b^2},$$

---

[1]) *Traduit de Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 25 janvier 1908.

[2]) *Zeitschr. Math. Phys.*, 14.

où A est une constante positive et b la valeur minima de R.

La seconde partie se transforme par là en

$$\frac{d}{d\zeta}\left(\frac{R'}{R}\right)=\frac{1}{R^2}+\frac{A^2R^2}{b^4},$$

ce qui donne par intégration:

$$R'^2=\frac{1}{b^2}(R^2-b^2)\left(1+\frac{A^2R^2}{b^2}\right),$$

de sorte que finalement ξ et ζ peuvent être exprimés en fonction de R à l'aide d'intégrales elliptiques.

On trouve ainsi

$$\xi=\frac{A}{B}\int_b^R\frac{dR}{\sqrt{(R^2-b^2)\left(1+\frac{A^2R^2}{b^2}\right)}},\quad \zeta=b\int_b^R\frac{R^2dR}{\sqrt{(R^2-b^2)\left(1+\frac{A^2R^2}{b^2}\right)}}.$$

On peut introduire ici un argument elliptique. On pose à cet effet

$$R=\frac{b}{cn\,u},$$

$$k=\sin\theta=\frac{1}{\sqrt{1+A^2}},$$

et l'on trouve

$$\xi=bk'\int_0^u\frac{dw}{cn^2\,w},\qquad \zeta=bku.$$

En faisant varier u de $-K$ à $+K$, on fait décrire au centre M, dont les coordonnées sont ξ, ζ dans le plan XZ, complètement le lieu géométrique des centres, et l'équation

$$R=\frac{b}{cn\,u}$$

apprend comment le rayon varie pendant ce mouvement.

On remarquera que la surface minima dépend de deux constantes, b et k, que le plus petit cercle ($u=0$) se trouve dans le plan XY, qu'il y a symétrie par rapport à l'origine, et que pour $u=K$, $\zeta=bkK$

le rayon est infiniment grand, en même temps que le centre M est à l'infini.

Comme

$$\lim_{u=K}(\xi - R) = b \lim_{u=K}\left[k'\int_0^u \frac{dw}{cn^2 w} - \frac{1}{cn\,u}\right] = \frac{b}{k'}(k'^2 K - E),$$

de sorte que $\xi - R$ conserve une valeur finie, la surface contient deux droites:

$$z = \pm bk K,$$
$$x = \pm \frac{b}{k'}(k'^2 K - E).$$

Pour $k = 1$ les intégrales elliptiques dégénèrent. On a

$$\xi = 0, \qquad \zeta = bu, \qquad R = bCh\,u,$$

et la surface est devenue un caténoïde. Plus k est petit, plus la surface s'écarte du caténoïde et plus elle devient gauche. En effet, le coefficient de direction de la tangente au lieu géométrique des centres M est

$$\frac{d\zeta}{d\xi} = \frac{k\,cn^2 u}{k'},$$

et la plus grande valeur de ce coefficient, $\frac{k}{k'}$, qui est atteinte à l'origine, se rapproche de zéro à mesure que k se rapproche de zéro. La surface se confond alors entièrement avec le plan XY.

Je vais maintenant tâcher d'examiner dans quelles circonstances il est possible de construire une surface minima cyclique passant par deux circonférences données, égales et placées dans des plans parallèles: je calculerai ensuite l'aire de la portion de surface minima comprise entre ces cercles.

Si l'on donne aux rayons des deux cercles une valeur $= 1$, que les centres $M(\xi, \zeta)$ et $M'(-\xi, -\zeta)$ soient placés symétriquement par rapport à l'origine dans le plan XZ, et que leurs plans soient parallèles à XY, on peut se demander si les deux équations

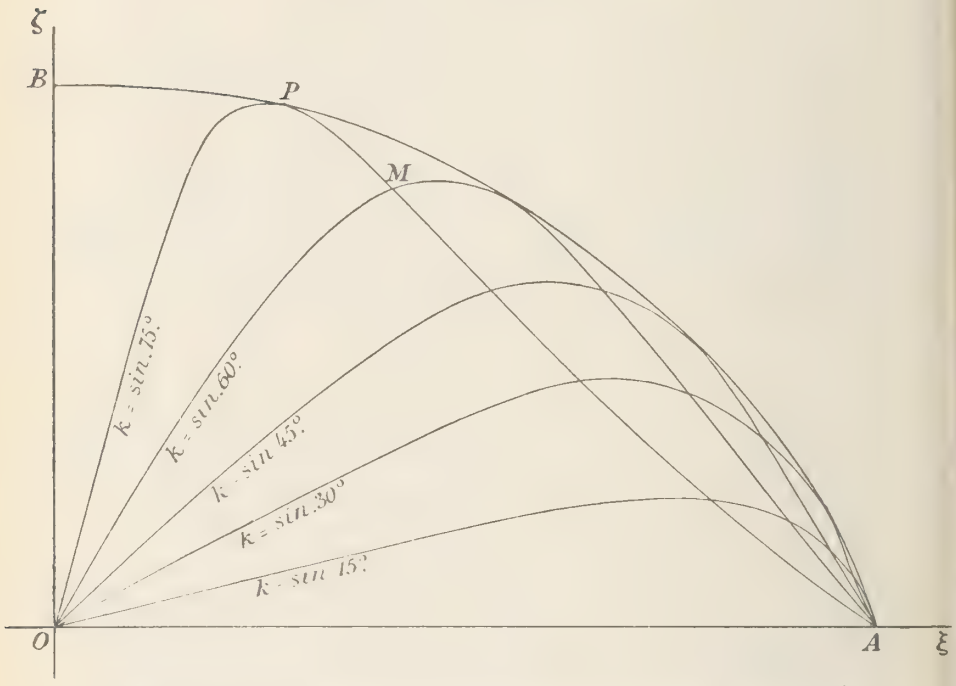
$$\xi = k'\,cn\,u \int_0^u \frac{dw}{cn^2 w}, \quad \zeta = k\,u\,cn\,u.$$

sont capables de donner pour k et u deux solutions utiles. Si l'on trouve deux pareilles solutions, on a $b = cn\,u$, et l'on connaît les deux paramètres b et k de la surface minima.

Pour étudier les deux équations en question, on considère provisoirement ξ et ζ comme des variables dans le plan $\xi\zeta$, et on examine quelle est la courbe décrite par le point (ξ, ζ) lorsque la variable u parcourt l'intervalle de 0 à K, k restant constant.

Or, on a

$$\xi(0) = 0, \qquad \zeta(0) = 0,$$
$$\xi(K) = 1, \qquad \zeta(K) = 0.$$



Il faut donc que pour toute valeur de k la courbe aille de l'origine au point A de l'axe ξ (voir la figure ci-dessus).

Puis

$$\xi = k'\,cn\,u \int_0^u \frac{d(tn\,w)}{dn\,w} < k'\,cn\,u \int_0^u \frac{d(tn\,w)}{dn\,u},$$

$$\xi < \frac{k'\,sn\,u}{dn\,u},$$

de sorte que de

$$\frac{d\xi}{du} = \frac{1}{cn\,u}(k' - sn\,u\,dn\,u\,\xi)$$

on déduit

$$\frac{d\xi}{du} > k'\,cn\,u.$$

On en conclut qu'à mesure que u augmente la variable ξ s'accroît régulièrement de 0 à 1. La courbe OA n'est donc coupée qu'une seule fois par une ligne $\xi =$ constante.

En même temps

$$\frac{d\zeta}{du} = k\,(cn\,u - u\,sn\,u\,dn\,u) = k\,cn\,u\left(1 - u\frac{sn\,u}{sn\,(u+K)}\right).$$

Pour de petites valeurs de u, $\frac{d\zeta}{du}$ est donc positif; puis cette dérivée va toujours en diminuant, s'annulle une fois et devient négative. Il faut donc que la variable ζ atteigne quelque part un maximum, et la courbe OA est coupée par la droite $\zeta =$ constante en deux points ou ne l'est pas du tout. L'allure de la courbe $k =$ constante est donc celle qui est représentée schématiquement par la figure.

Pour comparer entr'elles les courbes correspondant à diverses valeurs de k, on peut déterminer les valeurs que prend la dérivée $\frac{d\zeta}{d\xi}$ aux points O et A. On a:

$$\left(\frac{d\xi}{du}\right)_{u=0} = k', \quad \left(\frac{d\zeta}{du}\right)_{u=0} = k,$$

$$\left(\frac{d\xi}{du}\right)_{u=K} = E - k'^2 K, \quad \left(\frac{d\zeta}{du}\right)_{u=K} = -kk'K,$$

d'où résulte

$$\left(\frac{d\zeta}{d\xi}\right)_{\xi=0} = \frac{k}{k'}, \quad \left(\frac{d\zeta}{d\xi}\right)_{\xi=1} = -\frac{kk'K}{E - k'^2 K} = -\frac{k'K}{k\int_0^K cn^2\,w\,dw}. \qquad (O)$$

On voit par là qu'en O la valeur de $\frac{d\zeta}{d\xi}$ augmente avec k; par contre, en A la valeur absolue de $\frac{d\zeta}{d\xi}$ diminue à mesure que k augmente. En effet, k augmentant $k'K$ diminue, mais le dénominateur $k\int_0^K cn^2\,w\,dw$ croît.

Vu l'allure que nous venons d'esquisser pour un courbe OA, appartenant à une valeur déterminée de k, il faut qu'une deuxième courbe analogue, appartenant à une valeur de k plus grande ou plus petite, coupe la première. Ainsi donc, s'il est possible de mener une surface minima cyclique par deux circonférences égales placées parallèlement, on pourra mener par ces mêmes circonférences une deuxième surface encore.

Voyons dans quel cas les deux surfaces minimales cycliques se confondent, c. à d. cherchons l'enveloppe des courbes OA.

Posant $c = k^2$, $c' = k'^2$, le système des courbes est représenté par

$$\xi = \sqrt{c'}\, cn\, u \int_0^u \frac{dw}{cn^2 w}, \quad \zeta = \sqrt{c}\, u\, cn\, u;$$

c est considéré comme le paramètre de la courbe, $\Phi = am\, u$ comme le paramètre déterminant un point sur une courbe donnée, de sorte que les coordonnées (ξ, ζ) d'un point de l'enveloppe satisfont à la condition

$$\frac{D(\xi, \zeta)}{D(c, \Phi)} = 0.$$

Posant pour abréger

$$A(u) = \int_0^u \frac{dw}{cn^2 w}, \quad B(u) = \int_0^u \frac{dw}{dn^2 w},$$

et tenant compte de ce que, $\Phi = am\, u$ restant constant,

$$\frac{\partial u}{\partial c} = \frac{1}{2c}(B(u) - u),$$

on trouve

$$\frac{\partial \xi}{\partial c} = -\frac{1}{2\sqrt{c'}}\, cn\, u\, B(u), \quad \frac{\partial \zeta}{\partial c} = \frac{1}{2\sqrt{c}}\, cn\, u\, B(u),$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial \Phi} = \sqrt{c'}\, sn\, u\,(c\, B(u) - Q(u)), \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \Phi} = -\sqrt{c}\, sn\, u\,(c' B(u) + Q(u)),$$

où $Q(u)$ est donné par les équations

$$Q(u) = u - E(u) - \frac{dn\,u\,cn\,u}{sn\,u},$$

$$= K - E - \int_u^K \frac{dw}{sn^2 w},$$

$$= \frac{1}{sn^2 u}\left(u - cn^2 u\,A(u) - dn^2 u\,B(u)\right),$$

$$= A(u) + k^2 B(u) - \frac{1}{sn\,u\,cn\,u\,dn\,u}.$$

Il s'ensuit que

$$\frac{D(\xi, \zeta)}{D(c, \Phi)} = -\frac{1}{2\sqrt{cc'}}\,cn\,u\,sn\,u\,B(u)\,Q(u),$$

et les points de l'enveloppe des courbes OA sont donc déterminés par les équations

$$Q(u) = K - E - \int_u^K \frac{dw}{sn^2 w} = 0\ ^{1}).$$

Comme pour une valeur donnée de c le premier membre de l'équation croît régulièrement de $-\infty$ (pour $u = 0$) à $K - E$ (pour $u = K$), l'équation $Q(u) = 0$ a une solution unique u_0. En différentiant on trouve

$$\frac{du_0}{dc} = \frac{1}{2c}\int_0^{u_0} dw\left[\frac{dn^2 u_0}{dn^2 w} - 1\right],$$

c. à d. une valeur négative; ainsi donc, plus c est grand, plus est petit l'argument u_0, que j'appellerai l'argument critique. Cet argument ne varie qu'entre des limites assez restreintes. Pour $c = 0$ on a $K = E = \frac{\pi}{2}$, donc aussi $u_0 = \frac{\pi}{2} = 1{,}5708$; pour $c = 1$ on a

$$Q(u) = u - E(u) - \frac{dn\,u\,cn\,u}{sn\,u} = u - \frac{1}{sn\,u} = u - \frac{Ch\,u}{Sh\,u}.$$

---

[1]) M. G. Juga (Ueber die Constantenbestimmung bei einer cyclischen Minimalfläche, *Math. Ann.*, Bd. 52) met cette équation sous la forme:

$$cnu\,dnu + (E(u) - u)\,snu = 0.$$

L'argument critique u_0 satisfait donc à l'équation

$$u_0 = \frac{Ch\, u_0}{Sh\, u_0}.$$

Il s'ensuit que

$$u_0 = 1{,}1997,$$
$$\Phi_0 = am\, u_0 = 56^\circ\, 28',$$
$$cot\, \Phi_0 = u_0\, cn\, u_0 = 0{,}6627.$$

Pour des valeurs de c comprises entre 0 et 1, on peut aisément tirer la valeur de u_0 de l'équation

$$Q(u_0) = K - E - \int_{u_0}^{K} \frac{dw}{sn^2 w} = 0,$$

en faisant usage des tables de Legendre. Si u_0' est une valeur approchée de l'argument critique, le calcul de Newton donne

$$u_0' - Q(u_0')\, sn\, u_0'$$

comme approximation suivante. C'est de cette façon que j'ai dressé le tableau suivant, contenant la valeur de l'argument critique pour quelques valeurs de $k^2 = c$.

$k = \sqrt{c}$	$\Phi_0 = am\, u_0$	u_0	$b = cn\, u_0$	ξ_0	ζ_0	Φ_0'	ξ_0'	ζ_0'
sin 0°	90°	1,5708	0,	1,	0,	90°	1,	0,
15°	87° 1′	1,5442	0,0520	0,9966	0,0208	87° 0′	0,9954	0,0245
30°	79°17′	1,4701	0,1859	0,9498	0,1367	79°23′	0,9427	0,1423
45°	70° 3′	1,3708	0,3412	0,7930	0,3308	70°16′	0,7916	0,3325
60°	62°31′	1,2801	0,4614	0,5573	0,5116	62°35′	0,5549	0,5133
75°	57°57′	1,2198	0,5306	0,2813	0,6251	57°57′	0,2776	0,6265
90°	56°28′	1,1997	0,5524	0,	0,6627	56°28′	0,	0,6627

J'y ai indiqué en même temps les coordonnés ξ_0, ζ_0 du point P, où la courbe OA, correspondant à la valeur considérée de k, touche l'enveloppe du système de courbes.

Les équations

$$\xi_0 = \sqrt{c'}\, cn\, u_0\, A(u_0) \quad , \quad \zeta_0 = \sqrt{c}\, x_0\, cn\, u_0 ,$$

jointes à la condition

$$Q(u_0) = 0 ,$$

déterminent ξ_0 et ζ_0 en fonction de c. On en déduit

$$\frac{d\xi_0}{dc} = -\frac{1}{2\sqrt{c}}\, dn\, u_0\, B(u_0)\,[cn\, u_0\, dn\, u_0 + u_0\, c\, sn^3 u_0],$$

$$\frac{d\zeta_0}{dc} = \frac{1}{2\sqrt{c}}\, dn\, u_0\, B(u_0)\,[cn\, u_0\, dn\, u_0 + u_0\, c\, sn^3 u_0],$$

$$\frac{d\zeta_0}{d\xi_0} = -\frac{k'}{k} .$$

Il résulte de là qu' à mesure que k ou $\sqrt{c}$ augmentent la coordonnée ξ_0 diminue, tandis que la coordonnée ζ_0 augmente régulièrement. En rapport avec les nombres du tableau précédent, on en conclut que l'enveloppe des courbes OA a à peu près la forme d'un quadrant d'ellipse BA, dont le demi grand-axe $OA = 1$ et le demi petit-axe $OB = 0.6627$.

Il s'ensuit aussi que la tangente à une quelconque des courbes $k = \text{Cte}$, au point P où elle touche l'enveloppe, est perpendiculaire à la tangente menée à la même courbe à l'origine O. Les calculs précédents mènent à cette conclusion que l'on pourra mener deux surfaces minima cycliques par deux circonférences égales de rayon $R = 1$, placées parallèlement et symétriquement par rapport à l'origine, si le centre $M(\xi, \zeta)$ du cercle supérieur est placé à l'intérieur de la courbe BA de la figure, et que les deux surfaces coïncident si M est sur la courbe BA; enfin, si M tombe en dehors de la courbe BA, les deux circonférences ne pourront pas être reliées par une surface minima.

Si M est placé à l'intérieur de BA, il y a deux courbes OA qui passent par M. L'une d'elles touche l'enveloppe en un point P, compris entre O et M. L'argument u correspondant à M est donc plus grand que l'argument critique u_0 en P, et la surface minima correspondante, s'étendant entre les cercles M et M', contiendrait donc les deux circonférences suivant lesquelles elle serait coupée par une seconde surface minima, infiniment peu différente de la première. Cette surface minima est donc instable. Sur la deuxième surface minima menée par

les deux cercles, il correspond à M un argument u plus petit que l'argument critique u_0; cette surface est donc stable et peut être réalisée dans l'expérience de PLATEAU.

Ainsi donc, s'il y a deux surfaces minima que l'on peut mener par les deux cercles, c'est toujours la plus gauche (celle appartenant à la plus petite valeur de k et dont le rayon b de la section médiane est le plus grand) qui est stable; l'autre est instable.

Remarquons encore que, bien que les grandeurs ϕ_0, ξ_0, ζ_0 dépendent d'une façon assez compliquée de $k = \sin\theta$, on peut obtenir pour ces grandeurs des valeurs très précises, par approximation au moyen de formules simples.

Si l'on nomme β l'amplitude critique 56° 28′ du caténoïde, on peut considérer comme très approchées les relations suivantes:

$$\cos\phi_0 = \cos\beta \sin^2\theta \left(1 + \frac{4}{9}\cos^2\theta\right),$$

$$\xi_0{}^2 = 1 - \left(\frac{\cos\phi_0}{\cos\beta}\right)^2,$$

$$\zeta_0 = \cos\beta \left(\frac{\cos\phi_0}{\cos\beta}\right)^{\frac{7}{5}},$$

qui donnent pour l'enveloppe BA l'équation

$$\zeta_0{}^2 + \left(\frac{\zeta_0}{\cos\beta}\right)^{\frac{10}{7}} = 1.$$

Les valeurs de ϕ_0, ξ_0, ζ_0 ainsi calculées ont été ajoutées pour la comparaison au tableau précédent, dans les trois dernières colonnes.

Enfin, j'évaluerai l'aire de la partie de la surface minima cyclique, à paramètres donnés b et k, qui est comprise entre deux cercles égaux, répondant aux arguments $+u$ et $-u$.

Les coordonnées x, y et z d'un point de la surface sont encore une fois déterminées par les équations:

$$x = bk' \Lambda(u) + \frac{b}{cn\,u}\cos\alpha, \quad y = \frac{b}{cn\,u}\sin\alpha, \quad z = bk\,u,$$

qui donnent pour l'élément linéaire l'expression

$$\frac{ds^2}{b^2} = \frac{P du - i\, cn\, u\, d\alpha + i k' \sin\alpha\, du}{cn^2 u} \times \frac{P du + i\, cn\, u\, d\alpha - i k' \sin\alpha\, du}{cn^2 u},$$

dans laquelle P est déterminé par l'équation

$$P^2 = (k' \cos\alpha + sn\, u\, dn\, u)^2 + k^2 cn^4 u.$$

A la place de α nous introduirons un argument imaginaire v.

On substitue

$$tg \tfrac{1}{2} \alpha = i \frac{tg \frac{1}{2} am\, v}{tg \frac{1}{2} am(u - K)},$$

ce qui donne

$$\sin\alpha = \frac{i\, sn\, v\, sn(u - K)}{cn\, v - cn(u - K)},$$

$$\cos\alpha = \frac{1 - cn\, v\, cn(u - K)}{cn\, v - cn(u - K)},$$

$$\frac{d\alpha}{\sin\alpha} = \frac{dn\, v}{sn\, v} dv - \frac{dn(u - K)}{sn(u - K)} du,$$

$$P = \frac{cn^2 u\, dn\, v\, dn(u - K)}{k'(cn\, v - cn(u - K))},$$

et enfin

$$\frac{ds^2}{b^2} = \frac{dn^2 v\, dn^2(u - K)}{k'^2 (cn\, v - cn(u - K))^2} (du - dv)(du + dv).$$

Il s'ensuit que $u + v$ et $u - v$ sont les paramètres des lignes de longueur nulle, de sorte que v est le paramètre des lignes de plus grande pente.

D'après les propriétés générales des surfaces minima on a pour l'élément de surface $d\Omega$ l'expression

$$\frac{d\Omega}{b^2} = \frac{dn^2 v\, dn^2(u - K)}{k'^2 (cn\, v - cn(u - K))^2} du \frac{dv}{i},$$

de sorte que l'aire de la portion de surface limitée par les deux cercles d'arguments $+ u$ et $- u$ est donnée par

$$\frac{\Omega}{4 b^2} = \int_0^u du \int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} \frac{dn^2 v\, dn^2(u - K)}{k'^2 (cn\, v - cn(u - K))^2}.$$

Pour effectuer l'intégration nous partons de l'identité:

$$f(u) = \int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} \frac{sn(u-K)\,dn(u-K)}{cn\,v - cn(u-K)} - 2K'Z(u-K) + \frac{\pi u}{K} =$$

$$= 2u(E'-K) + 2k'^2 K' B(u),$$

qui donne d'abord

$$\int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} \frac{dn^2(u-K)}{cn\,v - cn(u-K)} = \frac{k' f(u)}{cn\,u}.$$

Puis

$$\int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} \frac{dn^2 v - dn^2(u-K)}{cn\,v - cn(u-K)} = k^2 \int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} cn\,v + 2k^2 K' cn(u-K).$$

L'accent devant le signe d'intégration indique que le chemin d'intégration ne passe pas par le point $v = iK'$.

Les deux dernières équations donnent par addition:

$$\int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} \cdot \frac{dn^2 v}{cn\,v - cn(u-K)} = \frac{k' f(u)}{cn\,u} + k^2 \int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} cn\,v + 2k^2 K' cn(u-K),$$

et cette équation, si on la différentie par rapport à u et qu'on divise ensuite par $k'\,cn\,u$, se transforme en

$$\int_0^{2iK'} \frac{dv}{i} \cdot \frac{dn^2 v\, dn^2(u-K)}{k'^2 (cn\,v - cn(u-K))^2} = \frac{1}{cn\,u} \frac{d}{du}\left(\frac{f(u)}{cn\,u}\right) + \frac{2k^2 K'}{dn^2 u} =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{d}{du}\left(\frac{f(u)}{cn^2 u}\right) + \frac{2k^2 K'}{dn^2 u} + \frac{k'^2 K'}{cn^2 u\, dn^2 u} + \frac{E'-K'}{cn^2 u}.$$

Intégrant maintenant par rapport à u entre les limites 0 et u, on trouve enfin

$$\frac{\Omega}{4b^2} = \frac{u}{cn^2 u}(E'-K') + E'A(u) + K' \frac{dn^2 u}{cn^2 u} B(u).$$

Si les deux cercles donnés ont un rayon $R = 1$, on a $b = cn\,u$ et on peut écrire

$$\frac{\Omega}{4} = uE' + \xi\, cn\, u\, \frac{E' - K'}{k'} - sn^2\, uK'\, Q(u),$$

où ξ représente de nouveau la coordonnée x du centre M du cercle supérieur.

Si ce centre M se déplace sur l'enveloppe BA de la figure, u devient égal à l'argument critique u_0, $Q(u)$ devient égal à zéro, et l'on a obtenu la surface minima Ω_0, la plus grande possible pour la valeur donnée de k. Il vient ainsi

$$\frac{\Omega_0}{4} = u_0 E' + \xi_0\, cn\, u_0\, \frac{E' - K'}{k'}.$$

On peut encore se demander maintenant où il faut placer M sur l'enveloppe BA, c. à d. quelle est la valeur qu'il faut donner à k, pour que la valeur de Ω_0 soit aussi grande que possible. Pour répondre à cette question, nous posons de nouveau $c = k^2$ et $\Phi_0 = am\, u$; Ω_0 est alors fonction de c, et Φ_0 et ξ_0 sont liés à c par les équations:

$$Q(u_0) = K - E - \int_{u_0}^{K} \frac{dw}{sn^2\, w} = 0,$$

$$\xi_0 = \sqrt{c'}\, cn\, u_0\, A(u_0).$$

Par différentiation on trouve:

$$\frac{d\Phi_0}{dc} = -\frac{1}{2}\, sn^2\, u_0\, dn\, u_0\, B(u_0),$$

$$\frac{du_0}{dc} = -\frac{1}{2c}\, cn^2\, u_0\, A(u_0),$$

$$\frac{d\xi_0}{dc} = -\frac{1}{2\sqrt{c'}}\, dn\, u_0\, B(u_0)(cn\, u_0\, dn\, u_0 + u_0\, c\, sn^2\, u_0),$$

ce qui donne enfin

$$\frac{d}{dc}\left(\frac{\Omega_0}{4}\right) = \frac{K' - E'}{c'}\, cn\, u_0\, dn\, u_0\, B(u_0)(cn\, u_0\, dn\, u_0 + u_0\, c\, sn^3\, u_0).$$

Comme le second membre de cette dernière équation est toujours positif, Ω_0 augmente avec c ou avec k. On obtient la plus grande sur-

face possible entre les deux cercles en plaçant M en B; on obtient alors une portion de caténoïde, dont la demi-hauteur est égale à $cot\ \beta = 0{,}6627$.

Dans ce cas $K' = E' = \frac{\pi}{2}$,

$$\frac{\Omega_0}{2\pi} = u_0 = 1{,}1997.$$

La plus petite valeur de Ω_0 s'obtient pour $k = 0$. Alors $\zeta_0 = 0$, $\xi_0 = 1$; et la surface minima se compose uniquement de la somme des surfaces des cercles M et M' adjacents dans le plan XY. On a

$$\frac{\Omega_0}{2\pi} = 1.$$

Ainsi la surface Ω_0 varie entre des limites assez rapprochées. Bien qu'encore une fois la valeur de Ω_0 dépende de k d'une façon assez compliquée, on peut, connaissant l'argument critique u_0 ou l'amplitude φ_0, poser avec une approximation assez grande

$$\frac{\Omega_0}{2\pi} = \frac{1}{sn\, u_0}.$$

C'est ce qui résulte du tableau suivant, où j'ai indiqué les valeurs de $\frac{\Omega_0}{2\pi}$ et $\frac{1}{sn\, u_0}$ qui correspondent à quelques valeurs de k.

k	$\frac{\Omega_0}{2\pi}$	$\frac{1}{sn\, u_0}$
Sin 0°	1,	1,
15°	1,0002	1,0001
30°	1,0111	1,0176
45°	1,0556	1,0639
60°	1,1241	1,1271
75°	1,1795	1,1795
90°	1,1997	1,1997

Comme on a $b = cn\ u$, où b est de nouveau le rayon de la section médiane; on peut donc écrire dans tous les cas, à un degré d'approximation élevé,

$$\Omega_0 = \frac{2\pi}{\sqrt{1-b^2}},$$

et on obtient ainsi pour l'aire de la portion d'une surface minima cyclique, la plus grande possible et encore stable, comprise entre deux cercles de rayons $R = 1$, la même expression que pour le caténoïde.

SUR LA DENSITÉ STELLAIRE MOYENNE À DES DISTANCES DIFFÉRENTES DU SYSTÈME SOLAIRE,

PAR

J. C. KAPTEYN. [1])

J'ai cherché autrefois [2]) la forme de ce qu'on appelle la *courbe de clarté* et la loi suivant laquelle la densité stellaire, c. à d. le nombre d'étoiles par unité de volume, diminue à mesure que l'on s'éloigne du système solaire. J'ai admis alors, tout comme je le ferai maintenant, que l'espace n'absorbe pas de lumière. J'ai fait remarquer à cette occasion que la courbe de clarté ne change pas sensiblement si nous faisons varier entre des limites admissibles les données qui servent à la déterminer; que, par contre, la détermination de la variation de la densité pouvait tout au plus être considérée comme *provisoire*. La discussion en avait été remise à plus tard, dans une note où il serait fait usage d'autres données encore que celles qui avaient été employées d'abord.

Ces autres données sont essentiellement les suivantes: les nombres totaux des étoiles de diverses grandeurs et leurs parallaxes moyennes. Pour ce qui est des premières données, les nombres d'étoiles, j'ai combiné dernièrement [3]) toutes celles qui étaient à ma portée et j'ai obtenu des résultats fort dignes de confiance, à ce que je crois, pour les étoiles d'une grandeur supérieure à 11,5, et assez exacts pour des grandeurs jusqu'à la 15e. Or, bien que les parallaxes moyennes fassent encore défaut, on peut déjà déduire de ces seuls nombres une notable amélioration de la distribution des densités, du moins pour les distances relativement grandes. C'est cette déduction qui sera faite dans les pages suivantes.

---

[1]) *Traduit de Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 29 février 1908.

[2]) *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 20 avril 1901; *Publ. of the Astr. Lab. at Groningen*, n°. 11.

[3]) *Publ. of the Astr. Lab. at Groningen*, n°. 18.

Je n'ai pas encore fait en ce moment une détermination spéciale pour les diverses latitudes galactiques, parce qu'il me semble désirable de rattacher à cette détermination un examen de la question de savoir si l'hypothèse, d'après laquelle la courbe de clarté (loi de mélange) est la même dans les diverses parties du système stellaire, est admissible.

J'ai déjà rassemblé dans ce but un matériel d'observation assez nombreux, — mais il se passera néanmoins encore quelque temps avant que cette étude puisse être entreprise avec fruit.

Le but essentiel de la présente détermination est d'obtenir une première idée au sujet de la densité stellaire, même pour des distances qui n'étaient pas directement abordables dans l'examen antérieur. La détermination se rapporte aussi à des distances plus petites, mais il n'est pas encore certain que pour celles-là nous ayons réalisé un réel progrès.

J'ai développé dans *l'Astron. Journ.* n°. 566 les expressions analytiques qui représentent d'une manière satisfaisante les nombres trouvés dans ma communication susnommée.

Soient

$$\delta = 2.512\ldots = \frac{\textit{Clarté app. d'une étoile de grandeur } m}{\text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad m+1} \quad (\log \delta = 0{,}4),$$

ρ = distance au soleil ($\rho = 1$ pour une parallaxe $= 0''1$),

N_m = nombre total des étoiles de la sphère céleste comprises entre les grandeurs apparentes $m - \frac{1}{2}$ et $m + \frac{1}{2}$,

$\Delta(\rho)$ = densité stellaire = nombre d'étoiles par unité de volume à une distance ρ (unité de volume = cube dont le côté à une longueur correspondant à une parallaxe de $0''1$),

c_m = clarté apparente d'une étoile de grandeur apparente m ($c_{5,5} = 1$)

L = clarté absolue = quantité totale de lumière rayonnée ($L = 1$ pour le soleil),

$\varphi(L)\,dL$ = probabilité que la clarté absolue d'une étoile est comprise entre les limites L et $L + dL$,

$$\psi(L) = \int_{\frac{L}{\sqrt{\delta}}}^{L\sqrt{\delta}} \varphi(z)\,dz = \text{probabilité que la clarté absolue est com-}$$

prises entre les limites $L \pm \frac{1}{2}$ grandeur.

Si nous admettons maintenant que $\Phi(L)$ est indépendant de la distance ρ, nous aurons

$$N_m = 4\pi \int_0^\infty \rho^2 \Delta(\rho)\, d\rho \int_{\sqrt{\delta}}^{c_m \sqrt{\delta}} \Phi(c\rho^2)\, d\rho = 4\pi \int_0^\infty \rho^2 \Delta(\rho) \psi(c_m \rho^2)\, d\rho, \qquad (1)$$

et les expressions analytiques déduites dans l'*Astron. Journ.* n°. 566 sont:

$$\psi(L) = \frac{\alpha^2 . mod.}{\sqrt{\pi}\, L} e^{-\alpha^2 [\log L - T]^2} \qquad (2)$$

$$\frac{\Delta(\rho)}{\Delta(0)} = e^{-\beta\rho} + \beta\rho\, e^{-\gamma\rho^2}, \qquad (3)$$

où

$$\left.\begin{aligned} T &= 1{,}400 \\ \alpha^2 &= 0{,}385 \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

$$\Delta(0) = 111{,}0 \qquad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} \beta &= 0{,}0220 \\ \gamma &= 0{,}0052 \end{aligned}\right\}. \qquad (6)$$

Dans la suite du travail susnommé, j'ai déduit des *nombres* d'étoiles déterminés par Pickering la nouvelle valeur

$$\Delta(0) = 136{,}9. \qquad (7)$$

La différence entre ce nombre et celui de la formule (5) s'explique parfaitement par la différence constante entre l'échelle photométrique de Potsdam, qui a servi de base à la détermination (5), et celle de Harvard, qui fut employée pour la détermination (7).

Dans ce qui va suivre les grandeurs des étoiles sont toutes réduites à l'échelle de Harvard. J'ai admis sans modification la courbe de clarté (2), avec les valeurs (4) des constantes; mais au lieu d'accepter la courbe de densité (3), j'ai fait une nouvelle détermination de la densité stellaire, en partant des nombres totaux d'étoiles de diverses grandeurs apparentes; en d'autres termes, au moyen de la formule (1) j'ai déduit Δ comme fonction de ρ, considérant N_m ($m = 2$ à 15) et ψ comme *donnés*.

L'introduction des fonctions analytiques (2) et (3) a l'avantage de rendre les calculs beaucoup plus aisés. Mais on ne doit pas perdre de vue évidemment que ces fonctions ne sont valables que pour le domaine

des données d'observation. Pour ce qui est de la courbe de clarté, on n'a pas à craindre que l'emploi sans restriction de la formule donne lieu à des erreurs, sauf pour les étoiles dont la clarté apparente est très forte, parce qu'il n'y a pas d'extrapolation à faire, ou du moins parce qu'elle ne s'étend pas bien loin. Mais pour la courbe de densité, qui n'a pas été déterminée d'une façon très précise, ainsi que je l'ai déjà dit, les valeurs données par la formule devront être considérées comme extrapolées, dès que ρ dépasse 60. — On verra dans la suite que les valeurs trouvées antérieurement pour la densité, pour être mises d'accord avec les résultats des présentes recherches, ne doivent pas être modifiées plus que ne semble comporter leur incertitude, aussi longtemps que la distance est inférieure à 60; mais les valeurs *extrapolées* pour $\rho > 60$ sont *beaucoup* trop petites, au point que pour elles la formule (3) est absolument insuffisante.

J'ai commencé par examiner jusqu'à quel point la formule (3), avec les valeurs (6) et (7) des constantes, représente les valeurs de N_m trouvées dans le n°. 18 des *Publ.* J'ai donné dans *Astron. Journ.* n°. 566 un tableau des intégrales qui interviennent dans cette étude, pour des valeurs de m comprises entre 0 et 11 (tabl. III) [1]. J'ai calculé encore les valeurs pour $m = 14$; voici le résultat du calcul.

m	Obs. (*Publ.* 18)	Calc. I (d'après form. (3))	Calc. II	
4,5 à 5,5	1 848	1 897	1 788	
6,5 „ 7,5	17 940	18 420	18 650	
8,5 „ 9,5	159 200	140 200	169 500	(8)
10,5 „ 11,5	1 275 000	808 200	1 335 000	
13,5 „ 14,5	23 680 000	6 500 000	20 800 000	

[1]) J'y ai découvert une erreur dans les valeurs données pour T_1 et T_3:

	T_1			T_3		
Pour $m =$ 3,0,	au lieu de	9,12	lisez 9,13			
4,0	„ „	12,69	„ 12,71			
5,0	„ „	17,04	„ 17,10			
6,0	„ „	21,86	„ 21,99			
7,0	„ „	26,63	„ 26,88			
8,0	„ „	30,54	„ 30,96			
9,0	„ „	32,80	„ 33,42	Au lieu de	1,71	lisez 1,72
10,0	„ „	32,84	„ 33,64	„ „	1,37	„ 1,38
11,0	„ „	30,51	„ 31,51	„ „	1,04	„ 1,05

L'écart augmente très rapidement à mesure que la clarté des étoiles diminue et il est excessif pour la 14e grandeur. On en conclut immédiatement que pour les grandes distances la formule (3) donne une densité stellaire sensiblement trop faible. Le calcul apprit que l'on obtient déjà un accord convenable en rendant le nombre total d'étoiles entre $\rho = 140$ et $\rho = \infty$ 21 fois plus grand que ne le veut la formule (3). Puisqu'il est prouvé par là que pour de grandes valeurs de ρ la formule (3) n'est pas applicable, j'ai d'abord conservé cette formule pour des valeurs de ρ plus petites que 70, mais à partir de $\Delta = 0{,}214$, valeur de Δ que l'on obtient pour $\rho = 70$, j'ai admis une décroissance linéaire de la densité.

Je reconnus aisément que, si l'on admet une décroissance telle que la densité devient nulle pour $\rho = 557$, on est bien plus près de la vérité, du moins si l'on prend:

$$\Delta_0 = 125.$$

Les valeurs ainsi obtenues sont communiquées dans le tableau ci-dessus, sous Calc. II.

Pour poursuivre l'approximation, j'ai cherché à améliorer les densités stellaires pour des distances plus petites que 70. Je reconnus ainsi que les résultats deviennent plus satisfaisants si on laisse commencer la décroissance linéaire un peu plus tôt qu'à $\rho = 70$.

Sachant cela, je n'ai pas continué les approximations dans cette direction, mais j'ai abandonné entièrement la formule (3), et j'ai tâché de déterminer d'emblée la courbe de densité en admettant que pour des intervalles de $\rho = 0$ à $\rho = 10$, de $\rho = 10$ à $\rho = 30$, de $\rho = 30$ à $\rho = 50$ et de $\rho = 50$ à $\rho = g$, la densité varie linéairement et s'annulle pour $\rho = g$. De cette façon le problème se réduit à la recherche des 5 inconnues:

$$\Delta(0),\ \Delta(10),\ \Delta(20),\ \Delta(50),\ g.$$

Pour des raisons données dans la communication de 1901, on doit admettre que $\frac{\partial \Delta}{\partial \rho}$ est nul pour $\rho = 0$. Par conséquent $\Delta(10)$ ne différera pas considérablement de $\Delta(0)$; aussi, pour diminuer autant que possible le nombre des inconnues, j'ai pris comme avant

$$\Delta(10) = 0{,}97\ \Delta(0) \tag{9}$$

Cela réduit à 4 le nombre des inconnues.

Posant encore

$$\frac{\Delta(\rho)}{\Delta(0)} = D_\rho \tag{10}$$

on a

$$D_\rho = A\rho + B \tag{11}$$

où A et B ont les valeurs suivantes pour les divers intervalles:

$$\left.\begin{array}{lll} & A & B \\ \rho = 0 \text{ à } 10 & \frac{1}{10} D_{10} - \frac{1}{10} & 1.- \\ 10 \text{ ,, } 30 & \frac{1}{20} D_{30} - \frac{1}{20} D_{10} & \frac{3}{2} D_{10} - \frac{1}{2} D_{30} \\ 30 \text{ ,, } 50 & \frac{1}{20} D_{50} - \frac{1}{20} D_{30} & \frac{5}{2} D_{30} - \frac{3}{2} D_{50} \\ 50 \text{ ,, } g & -\frac{1}{g-50} D_{50} & \frac{g}{g-50} D_{50} \end{array}\right\} \tag{12}$$

Les avantages de la forme ainsi choisie sont que l'expression (1) pour N_m se réduit à l'intégrale connue

$$\Theta(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_x^z e^{-x^2} \delta x, \tag{11}$$

ce qui fait qu'on évite une intégration numérique; d'autre part on obtient des relations linéaires, du moins pour les inconnues D_{30}, D_{50} et $\frac{1}{\Delta(0)}$. Ce sont là des avantages qui ne sont pas à dédaigner pour la facilité du calcul.

Nommant $(N_m)_0{}^\rho$ le nombre d'étoiles de grandeur apparante $m - \frac{1}{2}$ à $m + \frac{1}{2}$ compris entre les distances 0 et ρ du système solaire, je trouve par l'introduction de (2), (10) et (11) dans (1):

$$(N_m)_0{}^\rho = [GA + HB]\,\Delta_0, \tag{12}$$

où, μ étant le module des logarithmes népériens,

$$G = \frac{2\pi\alpha}{c_m} e^{-\frac{0,4m-2,20+T}{\mu} + \frac{1}{4\alpha^2\mu^2}} \Theta\left[\alpha(2,20-T-0,4m+2\log\rho) - \frac{1}{2\alpha\mu}\right] \quad (13)$$

$$H = \frac{2\pi\alpha}{c_m} e^{-\frac{0,4m-2,20+T}{2\mu} + \frac{1}{16\alpha^2\mu^2}} \Theta\left[\alpha(2,20-T-0,4m+2\log\rho) - \frac{1}{4\alpha\mu}\right] \quad (14)$$

et

$$\log c_m = 2,20 - 0,4m. \quad (15)$$

Connaissant $(N_m)_0{}^\rho$ on trouve $(N_m)_1{}^{\rho^2}$ par une simple soustraction. J'ai résolu le problème en donnant à g successivement les valeurs 400, 600, 800 et 1000, et j'ai trouvé que ce n'est que la dernière valeur qui conduit à des résultats satisfaisants.

Il me paraît superflu de communiquer tous ces calculs. Je ne donnerai que les nombres obtenus avec la valeur définitivement admise

$$g = 1000, \quad (16)$$

et pour les grandeurs apparentes 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15. J'ai trouvé pour G et H les valeurs du tableau ci contre.

Si l'on prend pour les nombres d'étoiles des grandeurs 2, 3, 4 et 5 les nombres que Pickering a trouvés directement pour tout le ciel, savoir 58, 172, 577 et 1848 [1]), et pour les autres grandeurs les nombres que l'on déduit de la table 2 du n°. 18 des *Publications*, pour le ciel entier, c. à d. pour 41,253 degrés carrés, on trouve comme équations de condition pour le calcul des inconnues Δ_0, D_{30}, D_{50}, des équations comme celle-ci:

$$58 \frac{1}{\Delta_0} = 0,2962 + 0,0411\, D_{30} + 0,0244\, D_{50}.$$

Elles prennent une forme plus commode en posant $\frac{140}{\Delta} = Z$ et divisant

[1]) Dans le n°. 18 des *Publ.* j'ai trouvé par calculs effectués sur les données de Pickering:

$$N_{1,495}^{2,495} = 58; \quad N_{2,495}^{3,495} = 171; \quad N_{3,495}^{4,495} = 574; \quad N_{4,495}^{5,495} = 1837.$$

A l'aide des valeurs calculées, données dans la même publication, on en déduit aisément les valeurs de $N_{1,5}^{2,5}$ etc. Ces nombres sont cités dans le texte.

Tableau I.

	G.				H.			
	$\rho = 10$	30	50	1000	$\rho = 10$	30	50	1000
$m = 2$	0,9341	2,365	3,105	4,834	0,2463	0,3302	0,3496	0,3670
3	3,406	10,75	15,39	30,29	0,7842	1,203	1,324	1,461
4	11,22	44,74	70,58	188,1	2,314	4,179	4,847	5,813
5	33,29	169,5	296,8	1 151	6,275	13,66	16,94	23,12
7	210,9	1 795	3,937	39 430	34,79	116,5	171,0	361,9
9	850,9	12 380	34 570	1 107 000	128,0	696,0	1 254	5 425
11	2 163	54 580	195 700	23 250 000	304,6	2 778	6 288	72 510
13	3 436	151 700	703 600	340 600 000	460,9	7 203	20 780	784 150
15	3 387	264 000	1 589 000	3 329 000 000	438,6	11 900	44 120	6 275 000

toutes les équations par le coefficient de Z. Sous cette forme les équations de condition sont:

$$\left.\begin{array}{llll}
(m = 2) & 0{,}099\, D_{30} & + 0{,}059\, D_{50} & - Z = 0{,}715 \\
(m = 3) & 0{,}186 & + 0{,}146 & - Z = 0{,}836 \\
(m = 4) & 0{,}272 & + 0{,}287 & - Z = 0{,}817 \\
(m = 5) & 0{,}375 & + 0{,}534 & - Z = 0{,}781 \\
(m = 7) & 0{,}527 & + 1{,}474 & - Z = 0{,}595 \\
(m = 9) & 0{,}508 & + 3{,}108 & - Z = 0{,}345 \\
(m = 11) & 0{,}341 & + 5{,}187 & - Z = 0{,}149 \\
(m = 13) & 0{,}159 & + 6{,}926 & - Z = 0{,}047 \\
(m = 15) & 0{,}050 & + 7{,}148 & - Z = 0{,}010
\end{array}\right\} \qquad (17)$$

En résolvant ces équations j'ai négligé celles qui se rapportent aux grandeurs 2 et 3. La raison en est que dans ces équations les étoiles à grande clarté absolue font déjà sentir leur influence, au point qu'une *extrapolation* en dehors de la partie directement déterminée de la courbe de clarté devient nécessaire.

C'est donc de ces étoiles là que l'on peut s'attendre à déduire plutôt une amélioration de la courbe de clarté, à son extrémité la plus claire.

J'ai réuni les équations restantes en trois équations en ajoutant les équations pour $m = 4$ et 5, pour 7, 9 et 11 et pour 13 et 15. En résolvant ces équations j'ai trouvé

$$\left.\begin{array}{l}
Z = 1{,}002 \quad \text{donc } \Delta_0 = 139{,}7 \\
D_{30} = 0{,}460 \\
D_{50} = 0{,}1315
\end{array}\right\} \qquad (18)$$

j'ai d'ailleurs admis tantôt

$$D_{10} = 0{,}970. \qquad (19)$$

Calculant maintenant les nombres N_m et interpolant pour $m = 6$, 8, 10, 12 et 14, on obtient le tableau de comparaison suivant entre la théorie et l'observation:

Tableau II. Nombre total d'étoiles.

m	Obs.	Calc.	O—C en fraction du nombre observé
2	58	44,5	+ 0,233
3	172	161,5	+ 0,061
4	577	564,3	+ 0,022
5	1 848	1 889	— 0,022
6	5 816	6 025	— 0,036
7	17 940	18 450	— 0,028
8	54 040	54 580	— 0,010
9	159 200	157 200	+ 0,013
10	457 900	448 000	+ 0,022
11	1 275 000	1 256 000	+ 0,015
12	3 453 000	3 490 000	— 0,011
13	9 157 000	9 419 000	— 0.028[5]
14	23 680 000	24 100 000	— 0.018
15	60 225 000	58 500 000	+ 0,029

Sauf pour les plus grandes clartés dont j'ai déjà parlé, les écarts sont certainement inférieurs aux incertitudes dans la détermination des nombres d'étoiles. L'allure en quelque sorte irrégulière des nombres doit certainement être attribuée aux discontinuités de la courbe de densité admise.

Le petit tableau suivant servira à donner quelque idée de la répartition des étoiles de diverses grandeurs suivant les distances.

Tableau III. Nombres d'étoiles $(N_m)_{\rho_1}^{\rho_2}$

ρ	$m=3$	5	7	9	11	13	15
0 à 10	108	863	4770	17 500	42 000	63 000	60 000
10 „ 30	45,5	779	8340	56 100	236 000	625 000	1 030 000
30 „ 50	5,5	145	2350	23 400	144 000	543 000	1 250 000
50 „ 100	2,5	103	3000	59 900	835 000	8 188 000	56 150 000

ou bien, exprimé en parties des totaux :

Tableau IV.

	3	5	7	9	11	13	15
0 à 10	0,669	0,457	0,259	0,112	0,033	0,007	0,001
10 „ 30	,282	,412	,452	,357	,188	,066	,018
30 „ 50	,034	,077	,127	,150	,115	,058	,021
50 „ 100	,015	,054	,162	,382	,665	,870	,960

En somme, nous trouvons que les nombres totaux d'étoiles de diverses grandeurs (échelle d'Harvard), tels qu'on les trouve dans les *Publications of the Groningen Laboratory* n°. 18, sont bien représentés par les valeurs suivantes de la densité stellaire moyenne, si l'on admet pour la courbe de clarté la forme (2) avec les valeurs (4) des constantes.

Tableau V. Densité stellaire.

ρ	Δ	ρ	Δ
0	$1{,}000\Delta_0$	100	$0{,}125\Delta_0$
10	0,970	200	0,111
20	0,715	300	0,097
30	0,460	400	0,083
40	0,296	500	0,069
50	$0{,}131^5$	600	0,055
60	0,130	700	0,042
70	0,129	800	0,028
80	0,127	900	0,014
90	0,126	1000	0,000

où $\Delta_0 = 139{,}7$.

Il serait intéressant d'examiner quels sont les changements que l'on pourrait apporter à ces valeurs sans qu'elles cessent de bien représenter les nombres. J'ai encore remis cette étude parce qu'il sera bon d'y tenir compte en même temps de toutes les autres données.

Appendice [1]).

On m'a fait le reproche de déduire les densités stellaires dans l'hypothèse d'une propagation de la lumière à travers l'espace sans absorption, alors qu'on doit considérer comme probable qu'une absorption se produit *réellement*.

J'ai moi-même traité cette question en détail à une autre occasion [2]). J'ai attiré alors l'attention, avec plus de force qu'on ne l'avait fait jusque là je pense, sur l'importance fondamentale de la question de l'absorption. C'est ainsi que j'ai montré p. ex. que, si l'on admet une absorption même très faible [3]), la loi de variation de la densité avec la distance doit devenir tout autre.

Si donc j'ai fait abstraction jusqu'ici de ce facteur, ce n'est pas parce que je considère comme peu probable l'existence d'une absorption appréciable, ni parce que j'en apprécie l'importance au-dessous de sa valeur. Au contraire. Je me rends parfaitement compte que par suite de notre ignorance du degré de transparence de l'univers, la loi de distribution des densités que je viens de trouver *n'est probablement pas d'accord avec la loi naturelle, et s'en écarte peut-être beaucoup.* Elle ne représente, comme je l'ai dit expressément, que la distribution que nous devrions admettre *si* l'espace était absolument transparent.

On pourrait évidemment faire des *conjectures* au sujet de la grandeur de l'absorption ou au sujet de la distribution des densités. C'est ainsi p. ex. qu'on pourrait admettre que la densité est la même à toute distance, ce qui permettrait de trouver la mesure de l'absorption.

Mais il me semble que de pareilles suppositions ne nous avancent guère. Voilà pourquoi je m'efforce depuis nombre d'années d'arriver à une détermination réelle et de la distribution des densités et de la grandeur de l'absorption lumineuse.

Voici quelle est une des voies que j'ai suivie dans ce but. Pour autant qu'il était en mon pouvoir, j'ai tâché d'étendre aux étoiles très faibles les données dont nous disposons (clarté, nombres, mouvements propres, etc.) Je tâche maintenant de combiner toutes ces données dans

---

[1]) Postscriptum du 22 juin 1908.

[2]) E. a. dans *Astron. Journ.*, n°. 566, p. 118; Congress of Arts and Science, St. Louis, vol. IV, p. 410.

[3]) P. e. une absorption de 0,1 grandeur pour un chemin de 200 années lumière.

l'hypothèse d'un univers absolument transparent. C'est ce que j'ai fait pour les nombres d'étoiles dans la note ci-dessus.

Aussi longtemps que nous réussissons à bien représenter toutes nos données, nous n'avons évidemment pas trouvé moyen de déterminer l'absorption de la lumière. La possibilité de la déterminer ne se présente que si notre hypothèse de la parfaite transparence est en conflit avec les données de l'observation. Mon but est d'arriver à un pareil conflit. Alors, mais alors seulement, l'introduction de l'absorption comme nouvelle inconnue aura quelque chance de conduire à un résultat incontestable.

On trouvera quelques détails sur une des méthodes de déduction dans ma note dans l'*Astronomical Journal* n°. 566. J'y ai fait, dans cette direction, une première tentative, dont on ne pouvait guère s'attendre qu'elle conduirait à un résultat décisif, vu le petit nombre et l'imperfection des données dont je disposais.

Mais il en ressort clairement que, des que nous disposerons de données satisfaisantes, relatives aussi à des étoiles faibles jusqu'à la 14e grandeur, l'existence d'une absorption relativement faible ne pourra probablement pas nous échapper et que même l'évaluation approchée de sa grandeur ne présentera pas de difficulté insurmontable.

Mais l'application de cette méthode n'exclut pas évidemment que l'on fasse des tentatives pour arriver au but par une autre voie encore. J'ai déja traité l'une d'elles en passant [1]), et je tâche d'obtenir les données nécessaires pour l'application de *cette* méthode.

Une fois qu'on aura réussi à déterminer la grandeur de l'absorption, il faudra reprendre la déduction de la densité, et alors seulement le résultat pourra être considéré comme définitif.

---

[1]) Plan of selected Areas, p. 57.

LA VALEUR DE LA SELF-INDUCTION DANS LA THÉORIE DES ÉLECTRONS,

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr.

Comme preuve de l'existence d'une énergie de mouvement des électrons on cite souvent la self-induction. On peut le faire jusqu'à un certain point, pourvu qu'on ne perde pas de vue: 1°. que l'énergie de mouvement se compose en grande partie d'énergie électrique, alors que dans la self-induction on ne considère que de l'énergie magnétique, 2°. qu'à un point de vue théorique c'est précisément la self-induction qui doit être expliquée par l'énergie cinétique des électrons. C'est du deuxième point que je désire m'occuper.

Considérons un morceau de métal où il y a des électrons positivement et négativement chargés, la charge totale des particules positives étant égale à celle des particules négatives. Si l'on fait mouvoir cette pièce métallique, il faut lui attribuer une masse électromagnétique égale à la somme des masses électromagnétiques des électrons positifs et négatifs. Par contre, si l'on produit un courant dans le métal, on ne pourra *pas* représenter l'énergie de ce courant par $\frac{1}{2} \Sigma m v^2$, m étant la masse d'une particule et v la vitesse qu'elle prend sous l'action de la force électromotrice.

La différence s'explique par le fait que, dans le cas où le métal se meut en entier, les forces provenant des divers électrons, tant électriques que magnétiques, ont des directions différentes en tous les points de l'espace, et s'entredétruisent à peu près, au point qu'il ne reste de forces sensibles qu'en des points tellement rapprochés d'un électron, que les forces émanant de cet électron prédominent fortement et doivent donc seules être prises en considération. Par contre, dans le cas où le métal est traversé par un courant, les forces magnétiques exercées par un grand nombre des électrons se renforceront mutuellement, ce qui

fait qu'en un point assez éloigné des électrons pour que la force magnétique $\mathfrak{h}$ de ces électrons pris isolément soit négligeable, la force de tous les électrons (en nombre N) contenus dans l'unité de volume du métal atteindra presque la valeur $N\mathfrak{h}$, de sorte que l'énergie sera de l'ordre $N^2\mathfrak{h}^2$. Cette énergie n'est donc pas du tout égale a la somme des énergies produites en cet endroit par les électrons pris individuellement, mais de l'ordre de N fois cette somme. On peut déduire de là que l'énergie du courant est beaucoup plus grande que $\frac{1}{2}\Sigma mv^2$.

Il ne serait peut être pas sans interêt de faire un calcul précis de la valeur de cette énergie, mais il me semble que sans faire ce calcul il n'est guère douteux que l'on doit trouver comme résultat

$$\tfrac{1}{2}(L + L')i^2,$$

où L représente le coefficient de self-induction, tel qu'on le déduit d'ordinaire de la seule énergie magnétique, tandis que

$$\tfrac{1}{2}L'i^2 = \tfrac{1}{2}\Sigma mv^2.$$

Si l'on se figure que la conduction électrique s'effectue par une seul espèce d'électrons, on peut représenter $\frac{1}{2}\Sigma mv^2$ par $\frac{1}{2}Nmv^2$, pour l'unité de volume du métal.

Supposons maintenant que nous ayons affaire à un conducteur circulaire de rayon R, le conducteur étant un fil à section circulaire de rayon r; dans ce cas $i = \pi r^2 Nev$ et

$$L' = \frac{\pi r^2 .\ 2\pi R.\ Nmv^2}{(\pi r^2.\ Nev)^2} = \frac{2R}{r^2}\,\frac{m}{Ne^2}.$$

Si l'on peut négliger r par rapport à R, la formule de Kirchhoff donne

$$L = 2\pi R\left\{l\left(\frac{8R}{r}\right) - 1{,}75\right\}.$$

Comme N n'a certainement pas la même valeur pour les divers métaux, on voit que L' dépend de la nature du métal qui forme le circuit. Par contre, L est indépendant de cette nature, mais dépend à un haut degré de la façon dont le fil est enroulé, une circonstance dont L' est indépendant.

Il s'ensuit que le rapport $\frac{L'}{L}$ peut varier considérablement d'un cas à

un autre. Et pour nous faire une idée de l'ordre de grandeur de ce rapport, et examiner s'il est toujours permis de négliger L' par rapport à L, nous pouvons faire usage de la valeur de Ne que M. J. J. Thomson [1]) a trouvée pour le bismuth.

Cet auteur déduit notamment de la valeur de la résistance et de sa variation dans un champ magnétique que pour le bismuth Ne a à peu près la valeur 0,11. Ceci donne, en rapport avec $\frac{e}{m} = 1{,}865.10^7$:

$$L' = \frac{R}{r^2} \cdot 10^{-6}.$$

Aux métaux à grand pouvoir conducteur on devra probablement attribuer une valeur plus grande de N. Aussi M. Thomson estime-t-il que pour le cuivre et pour l'argent N est quelques milliers de fois plus grand que pour le bismuth.

Nous arrivons à peu près au même résultat en partant des valeurs

$$N_1 = 0{,}69 . 10^{19} \qquad N_2 = 0{,}46 . 10^{19}$$

que M. Drude [2]) attribue aux nombres d'électrons positifs et négatifs par cm.^{3} de bismuth, d'après les divers effets thermiques, électriques et magnétiques de ce métal. Combinés avec $e = 10^{-20}$, ces nombres conduisent à une valeur de Ne fort peu différente de celle de M. Thomson.

Pour un cercle de rayon $R = 25$ cm. et un fil de rayon $r = 0{,}05$ cm., MM. Rosa et Cohen [3]) trouvent

$$L = 654{,}40496.$$

Comme nous trouvons dans ce cas $L' = 0{,}01$, négliger L' revient ici à faire une erreur d'environ 0,002 %. Tel est du moins le résultat pour le bismuth; pour d'autres métaux on peut s'attendre à une correction plus petite encore. Et la correction devient relativement encore plus petite si nous prenons non pas un seul cercle mais une série de spires. Par contre la correction devient plus forte si le fil est plus fin.

---

[1]) J. J. Thomson, Rapports présentés au congrès de physique à Paris, III p. 145, 1900.

[2]) Drude, *Ann. der Phys.*, (IV), 3, 388, 1900.

[3]) Edw. B. Rosa and Louis Cohen, Bulletin of the Bureau of Standards. Vol. 4, n°. 1, Reprint n°. 75.

Comme malgré le bon accord entre les nombres trouvés par MM. Thomson et Drude le résultat de notre calcul ne mérite pas une confiance sans réserve, je pense qu'il n'est pas superflu d'examiner s'il ne serait pas possible d'arriver d'une autre façon à une estimation de l'ordre de grandeur de L'. Or voici comment peut-être on pourrait y arriver.

MM. Hagen et Rubens [1]) ont trouvé que le fort pouvoir réflecteur des métaux pour les radiations infra-rouges de grande longueur d'onde peut s'expliquer en attribuant aux métaux la même conductibilité pour des vibrations électriques d'une telle période qu'aux courants stationnaires. Ce qui semblerait prouver que le chemin moyen des électrons dans le métal est petit par rapport à cette longueur d'onde [2]). Mais, comme il n'en est pas de même pour des radiations dont la longueur d'onde est plus petite qu'un micron, on serait tenté de déduire de ces propriétés optiques que le chemin moyen n'est pas beaucoup plus petit qu'un micron.

Il est indéniable que ce résultat est assez surprenant, en ce sens que cette valeur paraît excessivement grande, puisque pour l'air à la pression d'une atmosphère on trouve un chemin moyen des molécules dix fois plus petit. Si nous admettons néanmoins pour un moment que cette valeur soit exacte, elle nous fournit un nouveau moyen de calculer L'. En effet, pour la conductibilité électrique d'un métal on trouve l'expression:

$$\sigma = \alpha \frac{2 N e^2 l}{m u},$$

où α est la vitesse moyenne des électrons dans leur mouvement thermique, et α un facteur numérique, égal à $^1/_4$ suivant M. Drude, à $\sqrt{\frac{2}{3\pi}}$ suivant M. Lorentz [3]). Il s'ensuit que

$$L' = \frac{2R}{r^2} \frac{m}{Ne^2} = \frac{2R}{r^2} \frac{nl}{\sigma u}.$$

A $T = 300$ nous pouvons poser $u = 7{,}75.10^6$. Pour l'argent nous

[1]) Hagen und Rubens, *Berl. Sitzungsber.*, 1903, p. 269. *Ber. d. deutschen phys. Gesellsch.*, 1903, p. 145.

[2]) Voir H. A. Lorentz, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, XI, 787, 1903.

[3]) H. A. Lorentz, ces *Archives*, (2), 10, 348, 1905.

avons d'ailleurs $\sigma = 6{,}14 . 10^{-4}$ et nous supposerons que $l = 10^{-4}$. Nous trouvons ainsi

$$L' = \frac{R}{r^2} . \ 5.10^{-8}.$$

Ceci n'est que $^1/_{20}$ de la valeur trouvée pour le bismuth, et non inférieur à $^1/_{1000}$ ainsi que nous l'avions prévu. Dans ces conditions, pour $R = 25$ cm. et $r = 0{,}05$ l'erreur commise en négligeant L' serait donc environ 0,0001 %.

Il me semble donc que le moment n'est pas encore venu de déterminer avec certitude la valeur de L'. Et pourtant je crois avoir rendu probable que pour des bobines enroulées de façon à présenter une forte self-induction L' est négligeable par rapport à L, tandis que pour des bobines à enroulement tel que la self-induction est aussi petite que possible la valeur de L' ne pourra peut être pas toujours être négligée par rapport à la valeur de L qui existe encore. De sorte que, si l'on voulait déterminer dans ce dernier cas la valeur de la self-induction, il faudrait tenir compte de L'.

Il n'est donc pas impossible que dans une bobine „privée de self-induction" on puisse prouver expérimentalement l'existence du facteur L'; et si l'on parvenait à comparer les valeurs de L' pour des bobines de divers métaux, on disposerait d'une donnée importante pour étendre nos connaissances relatives au mouvement des électrons dans les métaux.

Enfin on trouvera certainement une valeur considérable pour L' dans le cas d'un courant qui traverse non pas un conducteur métallique mais p.ex. un tube de Röntgen. Vu la grande vitesse des électrons dans un pareil tube, leur énergie cinétique sera considérable et cette „énergie des rayons cathodiques" devra se manifester sans aucun doute comme une augmentation de la self-induction du circuit contenant le tube.

CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DES SURFACES
À COURBURE MOYENNE CONSTANTE,

PAR

Z. P. BOUMAN.

---

1. La grande difficulté dans l'étude des surfaces à courbure moyenne constante réside, comme on sait, dans l'intégration de l'équation différentielle:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial v^2} = - \sinh \theta . \cosh \theta.$$

La méthode que nous allons suivre ici conduit à deux équations simultanées, aux dérivées partielles du premier ordre et du second degré.

En symboles de Gauss la valeur de la courbure moyenne H d'une surface est donnée par

$$H = \frac{2FD' - ED'' - GD}{EG - F^2}.$$

Nous choisissons comme coordonnées indépendantes sur la surface celles qui sont invariables le long des lignes de longueur nulle, et nous les représentons par ξ et η. Nous trouvons ainsi

$$H = -2\frac{D'}{F}, \text{ tandis que } E = G = O.$$

Si nous multiplions par X (cosinus directeur de la normale par rapport à l'axe des X) les deux membres de la première équation, nous obtenons

$$FHX = -2D'X.$$

Mais:

$$D'X = \frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} \text{ [1]}$$

et d'ailleurs [2]:

[1]) Bianchi, Vorlesungen über Differential-Geometrie, Deutsche Uebersetzung von Max Lukat, p. 89.

[2]) l. c. p. 86.

$$FX = \frac{1}{i}\begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{dz}{\partial \xi} \\ \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \end{vmatrix} = \frac{1}{i}\begin{pmatrix} y & z \\ \xi & \eta \end{pmatrix},$$

où x, y et z représentent les coordonnées cartésiennes de la surface par rapport à un système d'axes rectangulaires.

Nous trouvons donc:

$$\frac{H}{i}\begin{pmatrix} y & z \\ \xi & \eta \end{pmatrix} = -2\frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta},$$

ou:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} = -\frac{H}{2i}\begin{pmatrix} y & z \\ \xi & \eta \end{pmatrix},$$

et de même:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta} &= -\frac{H}{2i}\begin{pmatrix} z & x \\ \xi & \eta \end{pmatrix} \\ \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} &= -\frac{H}{2i}\begin{pmatrix} x & y \\ \xi & \eta \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \qquad (I)$$

En outre, x, y et z doivent encore satisfaire à:

$$E = G = 0,$$

donc à:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 &= 0 \\ \Sigma\left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2 &= 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (II)$$

Les équations (I) et (II) contiennent pour $H = 0$ la solution du problème des surfaces minima.

Pour simplifier, nous représenterons $-\frac{H}{2i}$ par le symbole α.

2. Afin de satisfaire a priori à (II) nous posons:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial \xi} + i\frac{\partial y}{\partial \xi} &= u\frac{\partial z}{\partial \xi}, & \frac{\partial x}{\partial \eta} + i\frac{\partial y}{\partial \eta} &= v\frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \xi} - i\frac{\partial y}{\partial \xi} &= -\frac{1}{u}\frac{\partial z}{\partial \xi}, & \frac{\partial x}{\partial \eta} - i\frac{\partial y}{\partial \eta} &= -\frac{1}{v}\frac{\partial z}{\partial \eta} \end{aligned}\right\}, (III)$$

où u et v sont des fonctions de ξ et η encore à déterminer.

En substituant les expressions (III) dans (I), nous trouvons les équations auxquelles u et v doivent satisfaire; en outre les dérivées $\frac{\partial x}{\partial \xi}$, $\frac{\partial x}{\partial \eta}$, $\frac{\partial y}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial y}{\partial \eta}$, déduites de (III), doivent satisfaire aux conditions d'intégrabilité.

Ces dernières donnent évidemment:

$$\frac{\partial u \frac{\partial z}{\partial \xi}}{\partial \eta} = \frac{\partial v \frac{\partial z}{\partial \eta}}{\partial \xi},$$

et

$$\frac{\partial \frac{1}{u} \frac{\partial z}{\partial \xi}}{\partial \eta} = \frac{\partial \frac{1}{v} \frac{\partial z}{\partial \eta}}{\partial \xi}.$$

Développant nous avons:

$$\left.\begin{aligned} (a). \qquad & \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial z}{\partial \xi} + u \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} = \frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \eta} + v \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} \\ (b). \qquad & \frac{1}{u^2} \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial z}{\partial \xi} - \frac{1}{u} \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \eta} - \frac{1}{v} \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} \end{aligned}\right\} \quad (IV)$$

Substituons encore les valeurs de $\frac{\partial x}{\partial \xi}$, $\frac{\partial x}{\partial \eta}$, $\frac{\partial y}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial y}{\partial \eta}$ dans l'équation (I), et posons $Q = -\frac{H}{2i}$; il vient ainsi:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{1}{u^2} \frac{\partial u}{\partial \eta}\right) \frac{\partial z}{\partial \xi} + \left(u - \frac{1}{u}\right) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} = \frac{Q}{i} \left(u + \frac{1}{u} - v - \frac{1}{v}\right) \frac{\partial z}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \eta}$$

$$\frac{1}{i} \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} - \frac{1}{u^2} \frac{\partial u}{\partial \eta}\right) \frac{\partial z}{\partial \xi} + \frac{1}{i} \left(u + \frac{1}{u}\right) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} = Q \left(v - \frac{1}{v} - u + \frac{1}{u}\right) \frac{\partial z}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \eta}$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} = \frac{Q}{2i} \left(\frac{u}{v} - \frac{v}{u}\right) \frac{\partial z}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \eta}.$$

De ces trois dernières équations nous déduisons directement, à l'aide de (IV),

$$\left.\begin{aligned}
&(a). \qquad \frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial z}{\partial \xi}+u\,\frac{\partial^2 z}{\partial\xi\partial\eta}=Q\,i\,(v-u)\,\frac{\partial z}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}\\
&(b). \qquad \frac{1}{u^2}\frac{\partial u}{\partial\eta}\cdot\frac{\partial z}{\partial\xi}-\frac{1}{u}\,\frac{\partial^2 z}{\partial\xi\partial\eta}=Q\,i\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{u}\right)\frac{\partial z}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}\\
&\text{et} \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial\xi\partial\eta}=\frac{Q}{2i}\left(\frac{u}{v}-\frac{v}{u}\right)\frac{\partial z}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}
\end{aligned}\right\}\qquad (V)$$

Il est aisé de faire voir que chacune des équations (V) peut être déduite des deux autres; ce qui est d'ailleurs nécessaire.

Divisons les deux membres de (V, a) par u^2, et ajoutons y (V, b); il vient :

$$\frac{\partial z}{\partial\eta}=\frac{2v}{Qi(v-u)^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}.$$

Il résulte de (IV, a) que :

$$\frac{\partial u}{\partial\eta}\cdot\frac{\partial z}{\partial\xi}-\frac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}=(v-u)\,\frac{\partial^2 z}{\partial\xi\partial\eta}=(v-u)\left(\frac{u^2-v^2}{uv}\right)\frac{Q}{2i}\cdot\frac{\partial z}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}.$$

Substituant la valeur de $\frac{\partial z}{\partial\eta}$, nous trouvons :

$$\frac{\partial z}{\partial\xi}=-\frac{2u}{Qi(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}.$$

Les équations (III) nous donnent maintenant le système suivant d'équations :

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial x}{\partial\xi}&=\frac{1}{2}\left(u-\frac{1}{u}\right)\cdot\frac{\partial z}{\partial\xi}=\frac{-(u^2-1)}{Qi(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}\\
\frac{\partial x}{\partial\eta}&=\frac{1}{2}\left(v-\frac{1}{v}\right)\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}=\frac{v^2-1}{Qi(v-u)^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}\\
\frac{\partial y}{\partial\xi}&=\frac{1}{2i}\left(u+\frac{1}{u}\right)\cdot\frac{\partial z}{\partial\xi}=\frac{u^2+1}{Q(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}\\
\frac{\partial y}{\partial\eta}&=\frac{1}{2i}\left(v+\frac{1}{v}\right)\cdot\frac{\partial z}{\partial\eta}=\frac{-(v^2+1)}{Q(v-u)^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}\\
\frac{\partial z}{\partial\xi}&=\qquad\qquad=\frac{-2u}{Qi(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}\\
\frac{\partial z}{\partial\eta}&=\qquad\qquad=\frac{2v}{Qi(v-u)^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}
\end{aligned}\right\}\qquad (VI)$$

Ainsi donc, le problème sera résolu dès que l'on connaîtra u et v.

3. Pour établir les équations auxquelles u et v doivent satisfaire, nous pouvons recourir à (IV) et (VI), ou faire usage des conditions d'intégrabilité. (IV, a) donne:

$$\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial z}{\partial \xi}=\frac{-2u}{iQ(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}\frac{\partial u}{\partial \eta}+\frac{2v}{iQ}\left(\frac{2}{(v-u)^2}\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}+\frac{1}{v-u}\frac{\partial^2 u}{\partial \xi\partial \eta}\right).$$

(IV,b) donne

$$\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial z}{\partial \xi}=\frac{-2u}{iQ(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}\frac{\partial u}{\partial \eta}+\frac{2u}{iQ}\left(\frac{2}{(v-u)^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}+\frac{1}{v-u}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial \xi\partial \eta}\right)$$

De (VI) nous déduisons:

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial z}{\partial \eta}\right)=-\frac{2}{iQ}\frac{v+u}{(v-u)^3}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}+\frac{2v}{iQ(v-u)}\left(\frac{2}{(v-u)^2}\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}+\frac{1}{v-u}\frac{\partial^2 u}{\partial \xi\partial \eta}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)=-\frac{2}{iQ}\frac{v+u}{(v-u)^3}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}+\frac{2u}{iQ(v-u)}\left(\frac{2}{(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial \eta}-\frac{1}{v-u}\frac{\partial^2 v}{\partial \xi\partial \eta}\right)$$

et

$$\frac{\partial^2 z}{\partial \xi\partial \eta}=\frac{Q}{2i}\left(\frac{u}{v}-\frac{v}{u}\right)\cdot\frac{\partial z}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial z}{\partial \eta}\text{ donne }\frac{\partial^2 z}{\partial \xi\partial \eta}=-\frac{2}{iQ}\frac{v+u}{(v-u)^3}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}.$$

Les équations ci-dessus montrent donc que l'on ne peut satisfaire que d'une seule façon à toutes les conditions du problème, notamment en posant:

$$\frac{2}{(v-u)^2}\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}+\frac{1}{(v-u)}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial \xi\partial \eta}=0\text{ et }-\frac{2}{(v-u)^2}\frac{\partial v}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial \eta}+\frac{1}{(v-u)}\frac{\partial^2 v}{\partial \xi\partial \eta}=0,$$

équations que nous mettrons sous la forme:

$$\left.\begin{aligned}2\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}+(v-u)\frac{\partial^2 u}{\partial \xi\partial \eta}&=0\\ 2\frac{\partial v}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial \eta}-(v-u)\frac{\partial^2 v}{\partial \xi\partial \eta}&=0\end{aligned}\right\}\qquad(VII)$$

Le problème est ainsi ramené à l'intégration de deux équations différentielles simultanées, non linéaires et du second ordre.

On déduit aisément de (VII) qu'il est satisfait aux conditions

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\partial x}{\partial\xi}\right)=\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{\partial x}{\partial\eta}\right) \text{ et } \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\partial y}{\partial\xi}\right)=\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{\partial y}{\partial\eta}\right).$$

En effet, nous trouvons toujours:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial\xi\partial\eta}=-\frac{2(uv-1)}{Qi(v-u)^3}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial\xi\partial\eta}=\frac{2(uv+1)}{Q(v-u)^3}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi},$$

et

$$\frac{\partial^2 z}{\partial\xi\partial\eta}=-\frac{2(v+u)}{iQ(v-u)^3}\cdot\frac{\partial u}{\partial\eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}.$$

On voit après substitution que

$$D'=-\frac{H}{2}F \text{ et } X^2+Y^2+Z^2=1,$$

de sorte que par les équations (VII) il est réellement satisfait aux conditions du problème. Il ne reste donc plus qu'à résoudre (VII).

4. Nous savons déjà que les surfaces doivent satisfaire à

$$D'=-\frac{H}{2}\cdot F.$$

Mais il résulte des équations de Codazzi [1]) que:

$$\frac{\partial D}{\partial\eta}=0 \text{ et } \frac{\partial D''}{\partial\xi}=0,$$

de sorte que

$$D=f_1(\xi) \text{ et } D''=f_2(\eta), \qquad (VIII)$$

où f_1 et f_2 sont respectivement fonctions de ξ et η seulement.

Le cas où D, ou D'', est nul ne présente aucune difficulté, mais n'offre non plus rien de particulier.

Si D et D'' sont nuls tous les deux, il est clair que cela conduit à la

[1]) Bianchi, l.c. p. 91. Si l'on emploie les coordonnées ξ et η les symboles de Christoffel sont tous nuls, sauf $\left\{\begin{matrix}1 & 1\\ & 1\end{matrix}\right\}$ et $\left\{\begin{matrix}2 & 2\\ & 2\end{matrix}\right\}$. En faisant usage de $D'=-\frac{H}{2}F$, on reconnaît ce qui a été dit dans le texte.

sphère, la forme la plus simple d'une surface à courbure moyenne constante. Nous pouvons notamment établir la condition pour qu'un point soit un point ombilical; omettant des infiniments petits d'ordre supérieur, cette condition est [1]):

$$\frac{E}{D} = \frac{F}{D'} = \frac{G}{D''}.$$

Si donc en tout point de la surface $E = G = 0$, tout point est un point ombilical dès que $D = D'' = 0$; et ces surfaces sont des sphères (du moins pour autant que nous considérons la solution réelle).

5. Envisageons maintenant la question d'une façon un peu plus générale.

Si nous considérons la courbure totale d'une surface comme invariante différentielle simultanée des deux formes fondamentales, nous trouvons [2]):

$$\text{Courbure totale} = \frac{DD'' - D'^2}{EG - F^2} = \frac{H^2}{4} - \frac{f_1(\xi) f_2(\eta)}{F^2} =$$

$$= \frac{1}{2iF}\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{2}{iF}\frac{\partial F}{\partial\xi}\right) = -\frac{1}{F}\frac{\partial^2(\log F)}{\partial\xi\partial\eta}. \quad (IX)$$

(Remarquons encore que l'on voit directement que

$$\frac{2}{F} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2},$$

où r_1 et r_2 sont les rayons de courbure principaux).

Si nous déduisons de (VI) la valeur de F, nous trouvons:

$$F = -\frac{2}{Q^2(v-u)^2} \cdot \frac{\partial u}{\partial\eta} \cdot \frac{\partial v}{\partial\xi},$$

ou:

$$F = \frac{8}{H^2(v-u)^2} \cdot \frac{\partial u}{\partial\eta} \cdot \frac{\partial v}{\partial\xi}.$$

Nous substituons cette valeur de F dans (IX) au moyen des calculs suivants. Il résulte de (VII):

---

[1]) Voir p. ex. V. et K. Kommerell, Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen, II, p. 21.

[2]) Bianchi, l.c. p. 68.

$$\frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}}{\dfrac{\partial u}{\partial \eta}} + \frac{2}{v-u}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta},$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial \eta}\right) = \frac{\partial}{\partial \xi}\frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}}{\dfrac{\partial u}{\partial \eta}} - 2\frac{\dfrac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\dfrac{\partial u}{\partial \eta} + \dfrac{\partial u}{\partial \eta}\dfrac{\partial v}{\partial \xi}}{(v-u)^2}.$$

Ceci doit être égal à

$$-\frac{H^2}{4}F + \frac{f_1(\xi)\cdot f_2(\eta)}{F} = -\frac{2}{(v-u)^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{H^2(v-u)^2 f_1(\xi) f_2(\eta)}{8\dfrac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial \xi}},$$

et nous trouvons donc:

$$\frac{H^2 \cdot f_1(\xi)\cdot f_2(\eta)\cdot(v-u)^2}{8\dfrac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial \xi}} = \frac{\partial}{\partial \xi}\frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}}{\dfrac{\partial u}{\partial \eta}} + \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta}}{v-u}.$$

Le second membre se laisse transformer davantage à l'aide de (VII), et nous trouvons:

$$\frac{H^2 f_1(\xi) f_2(\eta)(v-u)^2}{8\dfrac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial \xi}} = \frac{2}{(v-u)^2}\cdot\frac{\partial v}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial u}{\partial \xi}.$$

Donc:

$$H^2 f_1(\xi) f_2(\eta) = \frac{16}{(v-u)^4}\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial v}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial \eta}. \qquad (X)$$

6. Revenons maintenant à l'équation (VII). Nous voyons immédiatement qu'une solution qui n'annulle pas $F = \dfrac{8}{H^2(v-u)^2}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial \xi}\cdot\dfrac{\partial u}{\partial \eta}$ est donnée par:

$$u = \Phi(\eta) \quad , \quad v = \psi(\xi),$$

où Φ et ψ sont respectivement des fonctions de η et ξ seulement.

Il est clair qu'il est satisfait a l'équation (IX) si $f_1(\xi) = f_2(\eta) = 0$, c. à. d. si $D = D'' = 0$ (§ 1).

Il faut remarquer que, si l'on substitue $u = \varphi(\eta)$ et $v = \psi(\xi)$ dans l'expression de F, cette expression devient une solution de

$$-\frac{H^2}{4} F = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{1}{F} \cdot \frac{\partial F}{\partial \eta}\right),$$

ce qui est parfaitement exact, puisque nous avons affaire ici à l'équation différentielle de LIOUVILLE. D'ailleurs, le problème des surfaces à courbure moyenne constante conduit toujours à une équation de LIOUVILLE plus générale, comme (IX), quelle que soit la façon dont on aborde le problème.

Il doit résulter de (VI) que cette solution est réellement une sphère. Les équations donnent pour $u = \varphi(\eta)$ et $v = \psi(\xi)$:

$$z = \frac{1}{Qi} \frac{v + u}{v - u}$$

$$x = \frac{1}{Qi} \frac{uv - 1}{v - u}$$

$$y = -\frac{1}{Q} \frac{uv + 1}{v - u},$$

les formules bien connues de la sphère en coordonnées minima.

Nous trouvons:

$$x^2 + y^2 + z^2 = -\frac{1}{Q^2} = \frac{4}{H^2},$$

ce qui est une sphère de rayon $\frac{2}{H}$, ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

Après avoir ainsi considéré le cas particulier $f_1(\xi) = f_2(\eta) = 0$, nous pouvons poser les deux fonctions $= 1$ par l'introduction de nouvelles fonctions:

$$f_1(\xi) = \xi_1 \quad \text{et} \quad f_2(\eta) = \eta_1,$$

que nous représenterons de nouveau par ξ et η. Ceci est très important, pour le cas où la solution de l'équation (VII) serait trouvée.

7. Nous pouvons maintenant nous demander si les équations (VII) peuvent être résolues en posant $u = f(v)$, où f est une fonction provisoirement indéterminée.

Nous pouvons déduire de (*VII*):

$$\frac{\dfrac{\partial^2 v}{\partial\xi\partial\eta}}{\dfrac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial\eta}}+\frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial\xi\partial\eta}}{\dfrac{\partial u}{\partial\xi}\cdot\dfrac{\partial u}{\partial\eta}}=0,$$

ce qui conduit pour $u=f(v)$ à

$$\frac{\partial u}{\partial\xi}=f'(v)\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}.$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\partial\eta}=f''(v)\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial\eta}+f'(v)\cdot\frac{\partial^2 v}{\partial\xi\partial\eta}.$$

Donc:

$$\frac{\dfrac{\partial^2 v}{\partial\xi\partial\eta}}{\dfrac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial\eta}}+\frac{f''(v)\cdot\dfrac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial\eta}+f'(v)\cdot\dfrac{\partial^2 v}{\partial\xi\partial\eta}}{f'^2(v)\dfrac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\dfrac{\partial v}{\partial\eta}}=0,$$

ou bien

$$\left\{f'^2(v)+f'(v)\right\}\frac{\partial^2 v}{\partial\xi\partial\eta}+f''(v)\cdot\frac{\partial v}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial\eta}=0.$$

Puis on a, en vertu de (*VII*), $\dfrac{\partial v}{\partial\xi}\,\dfrac{\partial v}{\partial\eta}=\dfrac{v-u}{2}\cdot\dfrac{\partial^2 v}{\partial\xi\partial\eta}$.

Donc:

$$f'^2(v)+f'(v)+\frac{v-f(v)}{2}f''(v)=0.$$

Une seule intégrale de cette équation suffit à reconnaître la nature des surfaces ainsi trouvées. Or, on y satisfait en posant:

$$f(v)=-v\,^{1}).$$

[1]) M le prof. KAPTEYN a eu l'obligeance de m'indiquer la solution générale suivante de l'équation différentielle.

Posons

$$f(v)=y;$$

alors

$$\frac{v-y}{2}\,\frac{d^2y}{dv^2}+\left(\frac{dy}{dv}\right)^2+\frac{dy}{dv}=0.$$

Posons ensuite

$$y=v+w,$$

donc

Les équations (VII) deviennent:

$$\frac{\partial u}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial u}{\partial \eta} - u\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} = 0 \text{ et } \frac{\partial v}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial v}{\partial \eta} - v\frac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta} = 0,$$

auxquelles il est satisfait par une fonction et sa négative. Nous déduisons de là:

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial (log\, u)}{\partial \eta}\right) = 0.$$

On a donc p. ex.:

$$u = e\psi(\eta) + \phi(\xi) \;,\; v = \quad e\psi(\eta) + \phi(\xi).$$

Par quadratures nous déduisons de (VI):

$$\begin{aligned} 2Qiz &= -\psi(\eta) + \phi(\xi) \\ 4Qix &= \quad e\psi(\eta) + \phi(\xi) + e^{-\psi(\eta) - \phi(\xi)} \\ 4Qy &= -e\psi(\eta) + \phi(\xi) + e^{-\psi(\eta) - \phi(\xi)}. \end{aligned}$$

La surface est un cylindre de révolution. Sa section par le plan XOY est un cercle, puisque nous trouvons:

$$y^2 + x^2 = -\frac{1}{4Q^2} = \frac{1}{H^2}.$$

Le rayon du cercle est donc $\frac{1}{H}$, comme il convient.

Il est aisé de prouver que notre solution est d'accord avec l'équation différentielle (IX), si nous posons

$$f_1(\xi) = f_2(\eta) = 1.$$

$$\frac{dy}{dv} = 1 + \frac{dw}{dv} \;,\; \frac{d^2 y}{dv^2} = \frac{d^2 w}{dv^2},$$

de sorte que

$$-\frac{w}{2}\frac{d^2 w}{dv^2} + \left(\frac{dw}{dv}\right)^2 + 3\left(\frac{dw}{dv}\right) + 2 = 0.$$

Soit enfin $\frac{dw}{dv} = p$, donc $\frac{d^2 w}{dv^2} = p\frac{dp}{dw}$;

alors

$$-\frac{w}{2}p\frac{dp}{dw} + (p+1)(p+2) = 0,$$

d'où résulte $\frac{(p+2)^2}{p+1} = kw^2$ $(k = \text{const})$

Pour $k = 0$ on obtient la solution donnée dans le texte.

Nous trouvons notamment que le second membre s'annulle, de sorte que

$$\frac{1}{F} = \frac{H}{2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right).$$

Donc, comme nous avons remarqué que $\frac{1}{F} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$, $r_2 = \infty$.

8. Examinons maintenant quelle est, dans les équ. (VII), la signification d'une solution $u = \chi(\xi)$, si elle est possible.

On satisfait à l'equation

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial u}{\partial \eta} + (v - u)\, 2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} = 0$$

en posant $u = \chi(\xi)$.

Il reste donc à intégrer:

$$2 \frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial v}{\partial \eta} - (v - u) \frac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta} = 0$$

pour $u = \chi(\xi)$.

On trouve:

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{1}{2}(v - \chi(\xi))^2 \cdot f(\xi),$$

où $f(\xi)$ est une fonction arbitraire de ξ.

La solution $u = \chi(\xi)$ donne (voir VI)) une valeur nulle pour $\frac{\partial x}{\partial \eta}, \frac{\partial y}{\partial \eta}$ et $\frac{\partial z}{\partial \eta}$, tandis que l'on retrouve pour $\frac{\partial x}{\partial \xi}, \frac{\partial y}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial z}{\partial \xi}$ les formules bien connues des courbes minima.

Nous trouvons tout à fait la même chose (sauf permutation de u et v, ξ et η) en posant $v = \chi_1(\eta)$.

Cette solution montre donc quels sont les rapports qui existent entre les surfaces minima et celles que nous considérons maintenant. Pour les premières, nous n'avons qu'à ajouter les deux solutions que nous venons de trouver pour avoir la solution complète, à deux fonctions arbitraires. Nous voyons donc que les surfaces minima sont des surfaces de translation, engendrées par le mouvement d'une des courbes d'un système de courbes minima le long d'un courbe du deuxième système. En d'autres termes, nous avons retrouvé l'intégration des surfaces minima sous la forme ordinaire.

Si nous n'avons pas à craindre dans ce cas que F devienne égal à zéro, c'est donc parce que H s'annulle.

9. Puisque les cas particuliers de la sphère (plan), du cylindre et des surfaces minima sont exclus, il nous resterait à intégrer les équations (VII). Je n'ai pas pu pousser cette integration plus loin qu'un abaissement de l'ordre des deux équations différentielles, ce qui est peut être un pas vers la résolution complète ou vers la solution pour des séries determinées de surfaces.

Nous posons à cet effet:

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{1}{(v-u)^2} = \frac{w_1}{2}, \quad \frac{\partial u}{\partial \eta} \frac{1}{(v-u)^2} = -\frac{w_2}{2},$$

où w_1 et w_2 sont des fonctions de ξ et η.

Nous déduisons de là par différentiation, respectivement par rapport à ξ et η,

$$\frac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta} = (v-u) \cdot w_1 \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} - \frac{\partial u}{\partial \eta}\right) + \frac{1}{2}(v-u)^2 \cdot \frac{\partial w_1}{\partial \eta}$$

et

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} = -(v-u) \cdot w_2 \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} - \frac{\partial u}{\partial \xi}\right) - \frac{1}{2}(v-u)^2 \cdot \frac{\partial w_2}{\partial \xi}.$$

A l'aide des deux équations non différentiées et des équations (VII), nous déduisons de nos dernières équations:

$$w_1 \cdot \frac{\partial v}{\partial \eta} = w_1 \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} - \frac{\partial u}{\partial \eta}\right) + \frac{1}{2}(v-u) \cdot \frac{\partial w_1}{\partial \eta}$$

$$\text{et} \; -w_2 \cdot \frac{\partial u}{\partial \xi} = w_2 \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} - \frac{\partial u}{\partial \xi}\right) + \frac{1}{2}(v-u) \cdot \frac{\partial w_2}{\partial \xi},$$

ou bien:

$$w_1 \frac{\partial u}{\partial \eta} = \frac{1}{2}(v-u) \cdot \frac{dw_1}{\partial \eta} \text{ et } w_2 \frac{\partial v}{\partial \xi} = -\frac{1}{2}(v-u) \cdot \frac{\partial w_2}{\partial \xi},$$

d'où résulte:

$$-w_1 w_2 (v-u) = \frac{\partial w_1}{\partial \eta} \text{ et } -w_1 w_2 (v-u) = \frac{\partial w_2}{\partial \xi}.$$

Nous pouvons donc poser:

$$w_1 = \frac{\partial f}{\partial \xi} \text{ et } w_2 = \frac{\partial f}{\partial \eta},$$

où f est une fonction de ξ et η, qui doit toutefois satisfaire à une nouvelle équation différentielle.

Nous avons donc :

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{1}{(v-u)^2} = \frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial \xi} \text{ et } \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{1}{(v-u)^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial \eta},$$

et en outre

$$v - u = -\frac{\dfrac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta}}{\dfrac{\partial f}{\partial \xi} \cdot \dfrac{\partial f}{\partial \eta}}.$$

Il résulte de (VII) :

$$v - u = 2\frac{\dfrac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \dfrac{\partial v}{\partial \eta}}{\dfrac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta}} \text{ et } v - u = -2\frac{\dfrac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \dfrac{\partial u}{\partial \eta}}{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta}}.$$

Par substitution de $v - u$, $\dfrac{\partial v}{\partial \xi}$ et $\dfrac{\partial v}{\partial \eta}$ nous trouvons donc :

$$1 = \frac{(v-u)\dfrac{\partial f}{\partial \xi} \cdot \dfrac{\partial v}{\partial \eta}}{\dfrac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta}} \qquad 1 = \frac{(v-u)\dfrac{\partial f}{\partial \eta} \cdot \dfrac{\partial u}{\partial \xi}}{\dfrac{\partial_2 u}{\partial \xi \partial \eta}}$$

$$1 = -\frac{\dfrac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta} \cdot \dfrac{\partial v}{\partial \eta}}{\dfrac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta} \cdot \dfrac{\partial f}{\partial \eta}} \qquad 1 = -\frac{\dfrac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta} \cdot \dfrac{\partial u}{\partial \xi}}{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} \cdot \dfrac{\partial f}{d\xi}}$$

$$\frac{\dfrac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \eta}}{\dfrac{\partial v}{\partial \eta}} = -\frac{\dfrac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta}}{\dfrac{\partial f}{\partial \eta}} \qquad \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta}}{\dfrac{\partial u}{\partial \xi}} = -\frac{\dfrac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta}}{\dfrac{\partial f}{\partial \xi}}.$$

Après intégration il vient ainsi :

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial f}{\partial \eta} = F_2(\eta) \text{ et } \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial f}{\partial \xi} = F_1(\xi).$$

En combinant ces équations avec les valeurs de $\frac{\partial v}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial u}{\partial \eta}$, nous obtenons:

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial u}{\partial \eta} = -\frac{1}{2}(v-u)^2 F_2(\eta) \text{ et } \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{1}{2}(v-u)^2 F_1(\xi).$$

Ces équations doivent être considérées comme les intégrales intermédiaires; elles contiennent les fonctions arbitraires F_2 et F_1, et on démontre facilement que par différentiation elles nous ramènent aux deux équations du second ordre (VII).

Il va pour ainsi dire de soi que les fonctions F_2 et F_1 qui interviennent ici sont étroitement liées aux fonctions f_1 et f_2 entrant dans les équations (VIII).

Les équations trouvées en dernier lieu donnent:

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial u}{\partial \xi} = -\frac{1}{4}(v-u)^4 \cdot F_2(\eta) \cdot F_1(\xi),$$

ou

$$F_2(\eta) \cdot F_1(\xi) = \frac{4 \frac{\partial v}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial u}{\partial \xi}}{(v-u)^4}$$

Si nous comparons ce résultat avec (X), nous voyons qu'on doit avoir:

$$-4 F_2(\eta) \cdot F_1(\xi) = H^2 f_1(\xi) f_2(\eta).$$

Les intégrales premières ainsi trouvées satisfont donc parfaitement à toutes les conditions.

Nous avons transformé nos coordonnées primitives de telle façon que $f_1(\xi)$ et $f_2(\eta)$ deviennent tous deux $= 1$, de sorte que nous pouvons choisir conformément à cela:

$$F_2(\eta) = \frac{H}{2i} \text{ et } F_1(\xi) = \frac{H}{2i};$$

les intégrales premières deviennent donc

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial u}{\partial \eta} = -\frac{H}{4i}(v-u)^2 \text{ et } \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{H}{4i}(v-u)^2,$$

ou bien

$$\frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial v}{\partial \eta} = \frac{Q}{2}(v-u)^2 \text{ et } \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial v}{\partial \xi} = -\frac{Q}{2}(v-u)^2. \qquad (A)$$

En remplaçant encore $v-u$ par s_1 et $v+u$ par s_2, les équations finales deviennent :

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial \eta}\right)^2 = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \eta}\right)^2 - 2\,Q\,s_1{}^2 \text{ et } \left(\frac{\partial s_1}{\partial \xi}\right)^2 = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \xi}\right)^2 + 2\,Q\,s_1{}^2; \qquad (B)$$

mais celles-ci demandent encore à être résolues.

LA LIQUÉFACTION DE L'HÉLIUM [1])

PAR

H. A. LORENTZ.

Le mois passé s'est signalé par deux évènements qui, tant par eux-mêmes que par leur liaison, resteront inoubliables dans l'histoire de la physique néerlandaise. Le 13 juillet, les disciples anciens et actuels du professeur VAN DER WAALS honoraient leur maître à l'occasion de sa retraite de l'Université d'Amsterdam; la pierre commémorative placée dans la salle des cours témoigne en quelques mots, éloquents pour les initiés, ce que l'on doit au grand physicien: en premier lieu l'équation d'état et la loi des états correspondants de la matière. Trois jours plus tôt le professeur KAMERLINGH ONNES à Leiden vit une longue suite d'années d'un labeur intense, guidé par les théories de M. VAN DER WAALS, couronnée de succès par un de ces résultats qui méritent d'être enregistrés en lettres d'or: la liquéfaction de l'hélium.

Dans les lignes qui suivent, destinées à faire connaître ce qui a pu être atteint par un concours heureux de la théorie et de l'expérience, il n'est pas permis de laisser dans l'oubli un physicien néerlandais de date déjà ancienne: MARTINUS VAN MARUM, le premier directeur du cabinet de physique de la Fondation de Teyler van der Hulst créée en 1778, savant justement célèbre par les résultats obtenus avec la grande machine électrique conservée encore à Harlem, et non moins comme allié de LAVOISIER dans la réforme de la chimie. Il vit passer à l'état liquide l'ammoniac lorsque, dans un tube vertical contenant ce gaz, il fit monter du mercure par la pression de l'air sous la cloche

[1]) Traduit du Nieuwe Rotterdamsche Courant du 4 août 1908. Une prochaine livraison des *Archives néerlandaises* contiendra la description des expériences, communiquée par M. H. KAMERLINGH ONNES à l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam.

de sa machine de compression. De plus, il observa ce que l'on pourrait appeler le prélude de la liquéfaction. A côté du tube à ammoniac se trouvait installé un autre pareil contenant de l'air atmosphérique et dans lequel le mercure était poussé par la même pression. La loi de Boyle, d'après laquelle à température constante le volume d'un gaz est inversement proportionnel à la pression qu'il subit, lui permit de mesurer cette dernière. Or, tandis que l'état liquide de l'ammoniac apparut lorsque la pression était montée à environ trois atmosphères, déjà plus tôt le gaz montra quelque chose de particulier: à la pression de deux atmosphères le volume du gaz ne se trouvait pas réduit, comme celui de l'air, à la moitié, mais à moins encore. Ainsi, cette expérience ne réalisa pas seulement pour la première fois la liquéfaction d'un gaz, mais fit aussi connaître par l'observation le premier écart de la loi de Boyle.

Dans le cours des années le gaz ammoniac fut suivi par plusieurs autres. Faraday réussit à liquéfier le chlore, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, l'oxyde azoteux et il y a quarante ans les laboratoires de physique disposaient d'appareils qui permettaient d'obtenir de grandes quantités d'acide carbonique liquide et de démontrer dans les leçons publiques les propriétés physiques de cette substance et de l'acide carbonique à l'état solide. Quelques gaz, désignés alors comme gaz permanents, restaient réfractaires, mais pour la plupart ne tardaient pas à être subjugués; vers 1885, grâce aux travaux de M. Pictet et de M. Cailletet, qui les premiers liquéfièrent l'oxygène, et aux expériences de Wroblewski, l'hydrogène était le seul des gaz alors connus, que l'on n'avait pas réussi à rendre liquide.

L'écart de la loi de Boyle, observé par van Marum, n'était non plus resté un fait isolé. Plusieurs physiciens, particulièrement Regnault, avaient examiné, avec grande précision, les lois de la compressibilité des gaz, de sorte que pour plusieurs de ces substances on pouvait représenter graphiquement, par des courbes que l'on appelle des isothermes, la relation qui existe à diverses températures déterminées entre la pression et le volume. Enfin, les expériences d'Andrews avaient mis en lumière quel est le rôle de l'augmentation de pression d'une part et de l'abaissement de la température de l'autre dans la liquéfaction d'un gaz. Il reconnut qu'il n'est pas possible de convertir un gaz en liquide, à moins que la température ne soit abaissée au-dessous d'une certaine limite, qu'il nommait *la température critique*, et qui, pour l'acide car-

bonique sur lequel il expérimenta, est de 31 degrés de l'échelle de Celsius. On peut bien, au-dessus de cette température, si l'on fait monter suffisamment la pression, continuer à comprimer le gaz au point de le rendre aussi dense qu'un liquide, mais on ne peut pas réaliser en même temps dans une même enceinte deux états de densités différentes dont l'un pourrait être appelé l'état liquide, l'autre l'état gazeux, en termes techniques: faire coexister ces deux *phases*, à moins que la température ne se trouve abaissée au-dessous de la température critique. Si l'on chauffe, — c'est actuellement une expérience de cours ordinaire, — une certaine quantité d'acide carbonique, contenue dans un tube de verre, et dont une partie se trouve à l'état liquide, une partie à l'état gazeux, on voit, lorsque la température a monté au-dessus de 31°, les deux phases se confondre en une seule substance homogène et, si l'on arrange l'expérience de manière que la surface de séparation reste environ à la même hauteur, on voit distinctement par l'aspect des deux phases que la différence de densité devient d'autant moins prononcée que la température s'élève, et qu'elle disparaît complètement à 31° C. L'état qui se présente à ce moment lorsque la vapeur et le liquide sont devenus identiques, est appelé *l'état critique*, la pression, exercée par la substance en cet état, *la pression critique*.

On était avancé à ce point lorsque, en 1873, M. VAN DER WAALS dans sa thèse de doctorat développa les vues par lesquelles on devrait se laisser conduire dans des progrès ultérieurs.

La théorie de M. VAN DER WAALS est une de celles dans lesquelles on tâche de rendre raison des phénomènes en se représentant un mécanisme qui en serait la cause, mais qui en lui-même n'est pas accessible à l'observation. On admet que la matière est composée de molécules qui se trouvent continuellement dans un état de mouvement irrégulier, dirigé tantôt d'un côté, tantôt d'un autre. La vitesse de ce mouvement détermine la température et si l'on se sert de températures absolues, c'est-à-dire si l'on prend pour zéro un point situé à 273 degrés au-dessous du point de fusion de la glace, la température peut être considérée comme proportionnelle à l'énergie cinétique que possèdent les molécules en vertu de leurs vitesses de translation. Les valeurs numériques dont il sera parlé tantôt se rapportent pour la plupart à cette échelle naturelle de température, quoique quelquefois nous nous tiendrons au zéro ordinaire. Il ne peut en résulter aucun malentendu, parce que la nature même de notre sujet comporte que dans ce qui suit nous ne parlons que

de températures au-dessous de celle de la glace fondante. Aller au-dessous du zéro absolu n'a pas de sens, parce qu'il y aurait un terme à l'abaissement de température, dès que tout le mouvement serait ôté aux molécules. D'ailleurs ceci même serait impraticable: on peut approcher de plus en plus du zéro absolu, jamais on ne peut l'atteindre.

Selon M. VAN DER WAALS les propriétés des gaz et des liquides sont déterminées par deux facteurs; savoir, par l'attraction réciproque des molécules et par leur propre volume. C'est l'attraction qui fait prendre l'état liquide à la matière et qui, déjà avant que ce point eût été atteint, avait, dans l'expérience de VAN MARUM, condensé le gaz ammoniac dans un espace moindre que celui qui répond à la loi de BOYLE. D'autre part, c'est à l'espace occupé par les molécules mêmes que nous attribuons le fait que le volume d'un corps ne peut pas être réduit au-delà d'une certaine limite et que, par exemple, l'eau ne peut être comprimée que dans un bien faible degré; dans les circonstances ordinaires ses molécules se trouvent déjà presque en contact. Des mesures précises accusent, déjà dans les gaz, l'influence des dimensions moléculaires. Il arrive qu'elles causent des écarts de la loi de BOYLE opposés à ceux que l'on observe dans le gaz ammoniac.

L'„équation d'état" c.à.d. l'énoncé algébrique des relations qui, à l'état d'équilibre, existent entre la pression, le volume et la température d'une quantité donnée de gaz, contient deux valeurs numériques qui pour chaque substance ont une grandeur déterminée, et dont on peut considérer l'une comme la mesure de l'attraction moléculaire, l'autre comme celle du volume des particules. La formule permet de rendre compte de la marche de la compression à diverses températures. Mais ce qui mérite surtout d'attirer l'attention, c'est que la théorie sait expliquer aussi les phénomènes qui ont conduit à la notion d'une température critique et nous apprend à déduire cette température du „coefficient d'attraction" et du „coefficient de volume" que nous venons d'indiquer; cette température est d'autant plus basse que l'attraction est plus faible et que les dimensions des molécules sont plus grandes. Comme on peut déduire ces deux coëfficients de l'allure des isothermes, M. VAN DER WAALS nous a fourni le moyen de conclure, de ce que nous avons nommé le prélude de la liquéfaction, aux particularités qui se présenteront dans la condensation, et d'élever ainsi, — plus ou moins selon la précision des données disponibles, — une liquéfaction réussie à la confirmation d'une prévision théorique.

Disons dès maintenant, que la température critique de l'oxygène est — 118° C., c. à d. 155 en degrés absolus, et que celle de l'hydrogène est encore beaucoup plus basse, savoir près de 30°. On peut évaluer à 5° celle de l'hélium. Voulons nous liquéfier ces gaz, il est nécessaire de descendre au-dessous des limites fixées par ces nombres. Il ne nous sert de rien d'obtenir une grande densité par l'application de pressions énormes à de plus hautes températures. Pour plusieurs buts, en effet, il est nécessaire d'avoir un „liquide" réel, que l'on peut verser comme de l'eau dans un récipient ouvert et qui peut subsister même sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère. C'est ce qui n'est possible qu' au-dessous de la température critique.

Quant à la manière de produire le froid requis, il est clair que le refroidissement d'un corps par un autre, quoique d'application fréquente, ne peut jamais servir pour arriver à des températures non réalisées préalablement. Pour ceci il n'y a qu'un moyen: amener les molécules à un repos de plus en plus complet, en les plaçant dans de telles conditions qu'elles subissent des forces opposées à la direction de leur mouvement; en d'autres termes, il faut consommer une partie de la chaleur du corps en lui faisant exécuter quelque travail. C'est ce qui a lieu lorsque le liquide s'évapore; si l'on éloigne continuellement la vapeur, le liquide, malgré la chaleur qui lui est communiquée du dehors, peut se maintenir à une température constante, qui n'est en réalité que son point d'ébullition sous la pression exercée sur le liquide, température d'autant plus basse que cette pression est plus faible.

Particulièrement important est l'abaissement de température désigné ordinairement, d'après les physiciens qui l'observèrent les premiers, sous le nom d'effet Joule-Kelvin. Si, au moyen d'une pompe de compression, on force un gaz sous haute pression à s'écouler par un orifice dans un réservoir à plus basse pression, alors, si l'on opère sur un gaz soi-disant parfait, c. à d. qui se comporte rigoureusement selon la loi de Boyle, sa température ne changera pas; il est bien vrai que le gaz en s'écoulant exécute un travail en chassant devant lui les couches de gaz qu'il rencontre, mais en ce cas la pompe de compression fournit au gaz un travail équivalent. Il en est autrement lorsque les molécules exercent l'une sur l'autre une attraction sensible; la détente du gaz, l'éloignement réciproque de ses molécules dès qu'elles viennent sous une moindre pression, est alors nécessairement accompagné d'une diminution de leurs vitesses et ainsi l'attraction des particules est non seulement la

cause de la liquéfaction ultérieure, mais rend aussi possible l'abaissement de température requis pour ce phénomène. Pour obtenir le plein effet de cette action on peut faire passer le gaz ainsi détendu et refroidi le long du tube métallique enroulé en spirale par lequel le gaz est conduit à l'orifice d'écoulement, de sorte qu'il se trouve déjà refroidi avant la détente et acquiert par ce dernier effet une température d'autant plus basse.

De telles „spirales régénératrices" sont employées dans les appareils très répandus de LINDE et HAMPSON pour la préparation de l'air liquide; elles jouent aussi un rôle important dans les derniers travaux de M. KAMERLINGH ONNES.

D'ailleurs on se ferait une idée très inexacte de la portée des expériences d'un „laboratoire de froid ou cryogène" si l'on ne tenait pas compte de ce qu'il ne s'agit pas tant de la *différence* que de la *proportion* des températures initiale et finale. En termes généraux on peut dire qu'au point de vue de la difficulté des expériences ce ne sont pas des abaissements successifs de la température d'un même nombre de degrés, mais plutôt des abaissements dans une même proportion qui doivent être considérés comme équivalents. Si l'on part de la température de la glace fondante, c. à d. de 273°, et qu'on réussit par des opérations successives à abaisser la température chaque fois à la moitié de la précédente, savoir à 136°, 68°, 34°, 17°, ces étapes doivent être considérées comme de même valeur, et les abaissements ultérieurs à 8°,5 et 4°,25 ne doivent pas être estimés moindres que le premier, par lequel le refroidissement réalisé était de 136°; remarque bien propre à faire ressortir l'impossibilité d'arriver jamais au zéro absolu.

Du reste, cette idée d'une série de refroidissements successifs répond aussi à la réalité; c'est par cascades que pratiquement on obtient les températures basses. Si l'on dispose d'une température à laquelle un certain gaz peut être liquéfié en le comprimant, on peut au moyen d'une pompe de compression d'abord liquéfier le gaz dans un réservoir maintenu à cette température, faire écouler ensuite par un robinet régulateur le liquide dans un second réservoir, et en éloigner par aspiration la vapeur émise par le liquide. Si de plus cette vapeur est conduite et comprimée dans le premier réservoir avec une vitesse réglée de telle manière que la quantité admise par le tube adducteur du second réservoir est égale à la quantité évaporée, on obtient un cycle d'opérations constant et régulier que l'on peut continuer indéfiniment avec la

même quantité de gaz et par lequel dans le second réservoir la température se trouve abaissée au-dessous de celle du premier. Le liquide s'évaporant dans le second peut donc servir comme réfrigérant pour un second gaz et, si l'on veut, pour un cycle suivant ayant le même effet sur un troisième gaz.

Il est à peine besoin de dire que des soins extrêmes doivent être employés, et cela d'autant plus que l'on avance plus loin, pour empêcher que la chaleur des objets ambiants ne puisse pénétrer jusqu'au gaz sur lequel on opère. A ce sujet les „verres-vacuum" de M. Dewar si ingénieusement combinés méritent une mention particulière comme ayant rendu faciles et même possibles des travaux postérieurs. Ces appareils, entièrement en verre, ont des formes différentes p.e. de gobelets ou de ballons à doubles parois entre lesquelles on a fait le vide aussi parfait que possible. Comme ainsi la conduction de la chaleur dans l'espace intermédiaire est supprimée, la chaleur du dehors ne peut pénétrer dans l'intérieur qu'en suivant un long chemin à travers le verre; on peut conserver dans ces réservoirs l'oxygène ou l'hydrogène liquide pendant plusieurs jours, ce qui rend possible de les transporter à de longues distances.

Ce qui précède était nécessaire pour donner au lecteur quelque idée d'une œuvre à laquelle M. Kamerlingh Onnes s'est voué pendant plus d'un quart de siècle, une œuvre admirable tant par la persévérance avec laquelle fut poursuivi un but dès le commencement strictement déterminé, que par l'esprit purement scientifique dans lequel elle fut entreprise, et qui ne laissa pas échapper un mot d'impatience ou de désappointement quand une fois ou autre l'expérimentateur patient, mais résolu, se trouvait devancé par un autre physicien dans la course vers le zéro absolu.

Lorsque, en 1882, M. Onnes prit possession de la chaire de professeur de physique expérimentale et avec elle de la direction du laboratoire, ce dernier occupait une localité étroite et ne disposait que d'un personnal très restreint: un assistant, un mécanicien et un homme de peine. Il fallait beaucoup de courage pour entreprendre dans ces conditions un programme de travaux dont l'exécution demanderait des années.

Il fallait bâtir de nouveaux locaux, engager et former un nouveau personnel; beaucoup de temps serait pris pour projeter et faire construire — pour une grande partie dans le laboratoire même — des appareils extrême-

ment compliqués, pour fabriquer de grandes quantités de substances extrêmement pures, dont il fallait même trouver encore des modes de préparation appropriés. Et il témoigne d'un effort soutenu que l'on ne saurait trop apprécier, que M. Onnes a pu accomplir tout cela, tandis qu'il avait à remplir ses fonctions de professeur, à diriger quantité de recherches expérimentales dans le laboratoire qui attira bientôt maint jeune physicien de l'étranger, et tandis que de plus il voua beaucoup de temps et de soins à l'instruction de futurs mécaniciens, dont une école, comptant actuellement plus de 30 disciples, est jointe au laboratoire.

Dans la première description, publiée en 1894, du laboratoire cryogène on pouvait communiquer que deux cycles de réfrigération, le premier à chlorure de méthyle, le second à éthylène, avaient été établis et que par leur moyen on avait obtenu vingt centimètres cubes d'oxygène liquide. Tandis que dans les années suivantes les quantités d'oxygène et d'air liquides disponibles s'accrurent considérablement de sorte qu'on put en distribuer à des personnes ou à des institutions du dehors, on entreprit l'attaque de l'hydrogène et cela systématiquement comme toujours; jamais il ne fut question d'atteindre le but par surprise ou par un heureux hasard. Et il est remarquable de voir comment dans le plan d'attaque on tira parti de la loi des états correspondants, énoncée par M. van der Waals.

D'après cette loi deux substances, prises à des températures proportionnelles à leurs températures critiques et sous des pressions proportionnelles à leurs pressions critiques, se ressemblent à tel point, qu'à chaque expérience faite avec l'une d'elles correspond une semblable avec l'autre. Or, puisque l'hydrogène, refroidi autant que cela peut se faire avec de l'oxygène bouillant à basse pression, c'est-à-dire jusqu'à —205°, correspond avec l'oxygène à température ordinaire, et qu'il est possible de liquéfier l'oxygène au moyen du procédé Joule-Kelvin, il faut que cela réussisse aussi avec l'hydrogène refroidi jusqu'à la température nommée. L'organe principal de l'appareil à construire, dont on pouvait d'abord fabriquer un modèle, dans lequel on opérait sur l'oxygène ou sur l'azote, devait donc être une spirale régénératrice placée dans un verre-vacuum. L'appareil ne put être mis en marche qu'au printemps de 1906, après que, dans l'intervalle, en 1898, M. Dewar avait obtenu l'hydrogène à l'état liquide; mais les résultats répondirent pleinement aux hautes exigences que M. Onnes s'était posées, et qui nécessitaient une aussi longue préparation; on pouvait obtenir 3 à 4

litres d'hydrogène liquide en une heure. De plus on pouvait continuer ce procédé tant que l'on voulait, parce qu'on avait pris les plus grands soins pour purifier le gaz et empêcher ainsi que les étroites spirales ne fussent obturées par d'autres gaz moins volatils passés à l'état solide, tels que l'air dont une très petite quantité pourrait déjà suffire à causer un arrêt dans la circulation.

Dès lors on pouvait ajouter au service d'oxygène du laboratoire un service d'hydrogène, capable de produire et d'emmagasiner les 20 litres d'hydrogène liquide dont M. Onnes aurait besoin dans la suite.

Le seul gaz qui restait était l'hélium, l'élément que, en 1895, M. Ramsay avait séparé de quelques minéraux et dont les expérimentateurs, qui s'appliquaient à le liquéfier, M. M. Dewar et Olszewski, remarquèrent bientôt que c'est le plus gazeux de tous les gaz, à attraction moléculaire très faible et par suite à température critique très basse. Après que, dans le laboratoire de Leiden une grande quantité d'hélium eût été préparée, que mainte recherche préliminaire eût été faite et après que la détermination de ses isothermes à différentes températures, entre autres celles très basses de 21° et 14°, eût rendu possible une estimation approchée de sa température critique, on put entreprendre un effort avec quelque espoir de succès. A cet effet, on commença avec le gaz comprimé à 100 atmosphères et à la température de l'hydrogène bouillant sous une basse pression, température qui peut descendre jusqu'à 14°, le point de congélation de ce gaz, et que l'on peut maintenir à 15°, si pour empêcher la solidification on modère la marche de la pompe. Une expérience, faite en février dernier, faussée par suite d'une légère impureté de l'hélium, n'eut pas la portée qu'on lui attribua d'abord, mais la répétition faite le 10 juillet avec une quantité d'hélium plus grande, que l'on fit écouler d'une spirale régénératrice, donna un résultat qui ne laissa plus aucun doute. Après que la quantité disponible de 200 litres d'hélium, comprimée après l'écoulement chaque fois de nouveau à 100 atmosphères, eut longtemps parcouru le cycle, la spirale régénératrice se trouvait enfin suffisamment refroidie, et il se produisirent enfin soixante centimètres cubes d'un liquide, qui se distinguait déjà de l'hydrogène en ce qu'il ne remontait pas contre les parois de verre mais se terminait par une surface parfaitement plane.

Grâce à la protection très efficace que fournissait contre la pénétration de la chaleur du dehors le verre-vacuum dans lequel se rassemblait le liquide et qui était environné par un verre-vacuum à hydrogène liquide,

placé lui-même dans un verre-vacuum rempli d'air liquide, l'hélium à l'état liquide put être conservé pendant près de deux heures. La température sous la pression atmosphérique, — le point d'ébullition sous cette pression, — fut déterminée provisoirement par M. Onnes à 4°,5. Plus tard lorsque la pression eut été abaissée à environ un centimètre de mercure, elle doit avoir été près de 3°. Cette température, à laquelle le gaz ne se solidifie pas encore, est la plus basse qui ait jamais été réalisée, la descente d'ailleurs de 14° à 3° est comparable à celle du point de fusion de la glace à —214°.

Cette dernière remarque jointe avec ce que nous disions sur les degrés précédents de la méthode à cascades, peut faire sentir en quelque sorte combien de difficultés ont dû être surmontées. Le talent dont ces recherches font preuve ne peut cependant être apprécié à toute sa valeur qu'à moins de faire une étude approfondie des moyens et des procédés employés. De même on n'obtient une impression des hauts efforts, que des expériences comme celles que nous venons de décrire demandent du corps et de l'esprit du physicien, que lorsque l'on peut observer le professeur aux jours des expériences décisives, assisté de son fidèle assistant, M. Flim, et que l'on est témoin de la durée inquiétante de la journée de travail, pendant laquelle l'attention doit être portée sans faiblir sur une foule de détails qui ne pourraient être négligés sans faire perdre les fruits d'un labeur de semaines et de mois.

Arrivé à la fin de ces considérations et communications je sens que j'ai été très incomplet. Je n'ai pas parlé de la manière dont les basses températures ont été mesurées; j'ai dû passer sous silence les nombreuses recherches entreprises pour vérifier et développer les théories de M. van der Waals et qui n'offrent en partie qu'un rapport éloigné avec celles dont j'ai donné un exposé. J'ai négligé également de faire ressortir le parti qu'on peut tirer des basses températures dans les recherches scientifiques. Tandis qu'elles deviennent de plus en plus utiles pour un but pratique et même industriel, comme le témoigne le premier „Congrès international du froid" convoqué à Paris pour octobre prochain, elles ont pour le physicien toute l'importance d'une arme nouvelle dans la lutte qui nous conduit à pénétrer dans les secrets de la nature. Les molécules réduites à un état de faible agitation se comporteront dans maint cas sous les influences que nous faisons agir sur elles autrement qu'elles ne peuvent le faire lorsqu'elles se meuvent à de très

grandes vitesses. Déjà l'on a exécuté des recherches importantes sur le pouvoir conducteur des métaux pour l'électricité. Le physicien français JEAN BECQUEREL vient de répéter, en collaboration avec M. ONNES, à la température de l'hydrogène liquide, ses expériences concernant l'influence des forces magnétiques sur certaines lignes spectrales, fournissant ainsi sur le lieu même où M. ZEEMAN découvrit le phénomène qui porte son nom, d'importantes contributions à nos connaissances des phénomènes magnéto-optiques. Aussi n'est-il guère étonnant que les physiciens étrangers qui visitent le laboratoire de Leiden admirent unanimement la richesse des moyens expérimentaux qu'on y trouve rassemblés et qui, pour ce qui regarde les recherches à basse température, n'ont pas leur pareil.

A présent, après la victoire remportée, le laboratoire se trouve, comme il est permis de le prévoir, au début d'une nouvelle période de développement. Quiconque sait apprécier ce qui, dans quelque domaine que ce soit, est accompli de plus haut et de plus excellent, partagera le vœu qu'il soit donné à M. ONNES de voir fructifier de plus en plus son œuvre au profit de la science et des jeunes physiciens qui ont le privilège d'être ses élèves.

Leiden, 1er août 1908. H. A. LORENTZ.

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1908.

La 156e assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences eut lieu le 25 mai 1908. Son Altesse Royale le Prince des Pays-Bas, duc de Mecklembourg, Protecteur de la Société, et 65 Directeurs et Membres y assistèrent.

En ouvrant la séance, le Président exprima la reconnaissance des Directeurs et Membres pour l'intérêt, que le Royal Protecteur continue à porter aux travaux de la Société et dont témoignait de nouveau Son auguste présence.

Après avoir commémoré les pertes que la Société subit dans l'année écoulée, par la mort des Directeurs Me. J. de Clercq van Weel, membre du Conseil permanent, J. Coninck Westenberg et W. Zimmerman, du Membre national W. Koster et des Membres étrangers Lord Kelvin, H. C. Vogel et M. Loewy, le Président souhaita la bienvenue au Directeur Jhr. A. Bas Backer et aux Membres Dr. J. P. Lotsy et Dr. Th. Oudemans, qui assistaient pour la première fois à l'assemblée générale.

Il donna ensuite la parole au Secrétaire, pour faire lecture du rapport suivant sur les occupations de la Société depuis la dernière réunion annuelle.

Dans le courant de l'année écoulée notre Société publia deux livraisons de ses „*Natuurkundige Verhandelingen*" (Mémoires in 4°), savoir la troisième et la quatrième du tome sixième de la troisième série, formant ensemble 95 feuilles d'impression.

La première de ces livraisons contient le mémoire couronné de M. le Dr. P. J. S. Cramer: *Kritische Uebersicht der bekannten Fälle von Knospen-Variation*, la deuxième le mémoire de Mademoiselle Tine Tammes: *Der Flachsstengel, eine statistisch-anatomische Monographie.* C'est à nos collègues MM. les proff. Beyerink à Delft et Moll à Groningue que nous devons le privilège d'avoir pu publier cette étude dans nos Mémoires. Le travail couronné de M. le Dr. N. H. Swellengrebel, *sur la maladie des taches en couronne de la pomme de terre*, fut publié en français dans les *Archives Néerlandaises*, conformément au désir de l'auteur.

On a commencé maintenant l'impression de la réponse fournie par M. H. L. Gerth van Wijck à la question de concours, par laquelle on demande un *Dictionnaire de noms de plantes en latin et en trois langues modernes au moins.* Ce travail étendu comportera, d'après les évaluations, 125 feuilles d'impression, et pourra former le tome septième.

Ce n'est qu'après la publication de ce grand travail que l'on pourra commencer l'impression du *Journal de Beeckman*, qui fut décidée dans l'assemblée générale de 1906. Le retard dans la publication de ce Journal fut reconnu inévitable. Le gros in-folio contient un manuscrit qui en plusieurs endroits est presque illisible pour un lecteur qui ne s'est pas encore habitué à le déchriffrer, ce qui fait qu'il n'est pas possible de se faire une idée quelque peu complète de son contenu sans perdre beaucoup de temps. Déjà aux premières tentatives faites dans ce but on reconnut que certaines parties sont des copies presque textuelles d'ouvrages de Simon Stévin, non encore publiés à l'époque où vivait Beeckman, mais que l'on peut lire depuis dans le *Wiscunstich en Filosophisch Bedrijf*, publié en 1667 par le fils de Stévin, Hendrick. C'est ainsi par exemple qu'on y trouve la description détaillée des moulins à eau à Noord- et Zuid-Nootdorp, Westercamp, Pijnacker et en d'autres endroits encore, copiée d'après le manuscrit dans le Journal de Beeckman; ces descriptions furent imprimées encore une fois par notre ancien collègue Bierens de Haan, lorsqu'il retrouva dans les manuscrits laissés par le poète Constantijn Huygens, entr'autres papiers de Stevin, le traité: *Van de Spiegeling der Singconst*, que l'on croyait perdu. L'édition du Journal de Beeckman devra ainsi être précédée d'un minutieux triage, pour prévenir que la publication de la Société ne prenne inutilement une trop grande extension par la réédition de choses déjà connues et que l'on peut trouver dans la plupart des bibliothèques publiques. Il était donc désirable

d'avoir à sa disposition, le plus tôt possible, une copie du Journal, pouvant servir plus tard aux compositeurs. Sur la recommandation de M. G. J. GONNET, archiviste de l'Etat, c'est M. A. VAN DAMME, employé aux archives de Harlem, bien connu par ses recherches sur l'histoire des maisons de campagne des environs d'Harlem, qui fut chargé de faire cette copie; il est actuellement à peu près aux deux tiers de sa tâche. Ce travail préliminaire prouve clairement, que la commission, qui aura à prendre soin de la publication, aura à examiner sous d'autres rapports encore s'il est nécessaire, et même recommandable, de faire imprimer, sans ommission aucune, les parties non encore éditées du Journal.

BEECKMAN y annotait sans aucun ordre: des citations des ouvrages en cours de lecture, des remarques à leur sujet, des idées qui lui passaient par la tête, des expériences ou des observations et leur explication, toutes choses qui peuvent avoir de l'intérêt pour caractériser l'état des connaissances et les idées de cette époque, mais dont l'exposé est parfois d'une prolixité fort peu proportionnée aux données qu'elles fournissent, et qui peuvent tout aussi bien être résumées sous forme de note. Telles sont de longues listes portant des indications relatives aux conditions atmosphériques, auxquelles le manque de précision enlève toute valeur scientifique, des copies de livres de bord, du même genre que celles que nous n'avons pas cru devoir reproduire in extenso dans notre édition des Œuvres de HUYGENS, et d'autres renseignements analogues.

Dans son journal, BEECKMAN donne des détails physiques particulièrement nombreux sur sa propre personne, sa femme et ses enfants, et même sur des membres de sa famille et des amis. C'est ainsi qu'il s'est donné beaucoup de peine pour déterminer la taille et le poids des siens à diverses époques et en diverses circonstances physiologiques. Nous y lisons que le 15 novembre 1632, après une maladie de six semaines, sa femme Catelijntje pesait 125 livres; que le 15 janvier suivant elle s'était fortifiée au point de peser 132½ livres, et qu'elle en pesait 158 au 1er octobre. BEECKMAN lui-même pesait, le 2 février: 120 livres avant dejeuner et 123½ livres après. De pareils renseignements peuvent peut-être intéresser à un point de vue médical ou anthropologique, en ce qu'ils permettent de juger de la vitesse du rétablissement de la femme de BEECKMAN ou de la solidité d'un déjeuner au dix-septième siècle, toutefois la Commission chargée de la publication aura à se de-

mander s'il y a réellement de l'intérêt à remplir quelques pages des données relatives au poids, à diverses dates et en diverses conditions, non seulement d'Isaac, mais encore d'Abraham Beeckman, de „suster Janneken" et de sa fille, de „nicht Veermans" et de bien d'autres.

Les Directeurs et Membres ont reçu récemment le tome onzième de notre édition des Œuvres de Huygens. Il est moins volumineux que le précédent, et cependant sa rédaction a demandé plus de temps. Cela provient pour une grande partie de ce que la publication des dix tomes de la correspondance a été précédée d'un long travail préparatoire, ayant pour but de rassembler et de classer par ordre chronologique, sous la direction de M. le Dr. Bierens de Haan, toutes les lettres et les pièces qui s'y rattachent, de sorte que la mise sous presse, une fois commencée, a pu continuer régulièrement. Ce n'est que pour les derniers tomes, qui se succédèrent moins rapidement, que l'on sentit le besoin de rendre les explications plus détaillées, et même d'y ajouter des manuscrits encore inédits, pour arriver à une représentation aussi complète du travail mathématique de Huygens dans les dernières années de son existence, que celle que nous devons à M. le Prof. Korteweg. Or, ce travail préparatoire manquait pour ce qui devait faire suite à la correspondance. Les fascicules de manuscrits qui contenaient les premières esquisses ou les rédactions définitives des travaux publiés par Huygens même, ou après sa mort par de Volder et Fullenius, les notes séparées et tout ce qui peut paraître propre à être publié, rien de tout cela n'avait encore été classé.

L'arrangement par ordre chronologique présentait relativement peu de difficulté pour les écrits les plus anciens, les travaux de la jeunesse d'Huygens; aussi put-on commencer sans beaucoup de délai leur rédaction pour la presse. Nous avons déjà, dans des rapports annuels antérieurs, dit quelques mots au sujet des ces écrits, devenus si remarquables par les éclaircissements de M. le Prof. Korteweg; nous ne doutons pas que tous ceux qui en ont pris connaissance avec quelque attention auront compris, que même un travailleur de la force de notre honoré collègue a dû consacrer beaucoup de temps à cet onzième tome, qui est presque entièrement son oeuvre.

Du reste son activité ne s'est pas bornée à cela. Il y a deux groupes importants de manuscrits, relatifs à des travaux auxquels Huygens ne put plus donner la forme qu'il désirait, ni le degré d'achèvement qu'il

jugeait nécessaire; ils se rapportent aux lois du choc élastique et à la Dioptrique. M. KORTEWEG en a effectué le classement, qui fournit le résultat inattendu que DE VOLDER et FULLENIUS, en reconstituant conformément aux dernières volontés de HUYGENS la *Dioptrica* au moyen des manuscrits, — ce qui leur coûta huit années de travail —, ne nous ont donné de cette œuvre importante de HUYGENS qu'une image encore imparfaite, et qui doit être complètement renouvelée.

Après que le premier travail publié par HUYGENS fut reproduit dans le tome onzième, accompagné de la traduction française, les deux sujets en question devaient suivre dans l'ordre chronologique des premiers travaux de HUYGENS. Ce fut alors que se présenta une circonstance qui nous amena à clore le tome onzième.

Les recherches de HUYGENS sur le choc et celles sur les instruments d'optique, bien que de nature très différente, ont eu néanmoins la même origine, la même marche et le même sort. Toutes deux se rattachent à ses premiers exercices, ont occupé son esprit jusqu'à la fin de sa vie, et n'ont pas été publieés par lui-même. Leur origine est la critique que l'étudiant de vingt-deux ans fit des travaux de DESCARTES, le maître tant honoré par son précepteur et par son père CONSTANTIN.

A VAN SCHOOTEN HUYGENS osa écrire [1]) que DESCARTES lui paraissait posséder plus d'habileté à faire des calculs mathématiques qu'à donner des démonstrations basées sur la considération de figures, c.-à-d. purement géométriques, et à l'appui de son assertion il citait un exemple frappant, où une seule ligne, tirée dans une figure employée par DESCARTES, lui suffisait pour permettre d'y lire en quelque sorte à première vue ce que DESCARTES ne semblait avoir trouvé que par l'adjonction absolument inutile d'autres lignes [2]), et en recourant à des calculs pénibles qui n'étaient nullement d'un emploi courant à cette époque. [3])

C'est avec sa clairvoyance habituelle que HUYGENS découvrit ainsi ce qui pouvait paraître un des côtés faibles de la „*Dioptrique*" de DESCARTES, une certaine insuffisance de coup d'œil géométrique, que l'on serait tenté de mettre en rapport avec la recherche d'autres voies tenant plus du calcul que de la géométrie, et qui conduisirent DESCARTES à la découverte importante de la géométrie analytique. Car si

[1]) *Œuvres Complètes de Christiaan Huygens*, Tome I, p. 218.
[2]) *Œuvres de Descartes*, *Ed. Adam et Tannery*, VI, p. 213.
[3]) Voir la note à la fin de ce programme.

JEAN JACQUES a pu se permettre une boutade plus spirituelle que fondée en disant dans ses *Confessions*: „il me semble que résoudre un problème au moyen des équations c'est jouer un air en tournant une manivelle". HUYGENS, dans sa remarquable appréciation de l'œuvre de DESCARTES[1]), en dépit de sa prédilection pour les méthodes des auteurs anciens, a reconnu que les progrès réalisés par le savant français en géométrie et en algèbre suffisent à le caractériser comme un grand esprit.

Bien plus sérieuse était la critique de HUYGENS sur la mécanique de DESCARTES, où ce philosophe, trop enclin à des spéculations arbitraires, avait complètement échoué en voulant établir sur cette base les lois du choc élastique. C'est en rangeant les écrits de HUYGENS se rapportant à ce sujet que M. KORTEWEG découvrit une feuille qui jette un jour tout nouveau et surprenant sur l'histoire des travaux de HUYGENS dans ce domaine.

La correspondance de CHRISTIAAN HUYGENS, ainsi que les anciens Registres de l'Académie Française, avaient déjà fourni la preuve irréfutable, que c'est à tort que l'on a attribué à deux anglais, WREN et WALLIS, les lois du choc élastique[2]). HUYGENS les connaissait déjà bien avant eux et il les communiqua à l'Académie des Sciences un an avant que WREN et WALLIS traitèrent ce sujet à la Royal Society; on a dû reconnaître que l'architecte de St. Paul's Church n'avait certainement pas trouvé lui-même ces lois. Le manuscrit découvert par M. KORTEWEG, assez important pour devoir être reproduit en phototypie dans notre édition, prouve que la première critique que HUYGENS fit des œuvres de DESCARTES le conduisit d'emblée à la solution du cas le plus général du choc central, comprenant les lois pour tous les autres cas.

D'après l'ordre chronologique suivi jusqu'ici, ce manuscrit, datant de 1652, devait faire suite immédiatement au premier travail publié par HUYGENS: les *Theoremata* et *l'Exetasis*, qui terminent actuellement le tome onzième.

Bientôt devrait suivre une question sur la réfraction de la lumière. Or, il ne saurait être recommandable de troubler le tableau des progrès des idées de HUYGENS sur un sujet déterminé, en faisant alterner continuellement un sujet avec un autre, alternance qui serait d'ailleurs

---

[1]) *Œuvres Complètes de Chr. Huygens*, Tome X, p. 406.

[2]) Voir *Archives Néerlandaises*, 1re Série, T. XXIX, pp. 366 et 391.

rompue à chaque instant par l'intercalation de travaux purement mathématiques.

Voilà pourquoi les membres de notre Commission Huygens, spécialement chargés de la rédaction des écrits de HUYGENS, jugèrent que le moment était venu d'abandonner dans notre édition l'ordre purement chronologique, jugé possible pour les premiers travaux, et de s'astreindre désormais à l'arrangement déjà indiqué dans un rapport annuel précédent, savoir: le classement par groupes, dans chacun desquels l'ordre chronologique serait observé autant que possible. Mais pour appliquer cette méthode il est nécessaire que celui qui se charge de la rédaction d'un certain groupe en ait obtenu d'avance un aperçu général. Il se passera donc quelque temps avant qu'un des groupes soit prêt à être livré à l'imprimeur.

Ces considérations nous ont conduit à publier sons forme de tome séparé tout ce qui est déjà prêt pour l'impression et constitue un premier groupe: les premiers exercices de HUYGENS, presque exclusivement mathématiques.

Nous espérons que le retard inévitable dans la publication du tome suivant n'apportera aucun retard dans la réalisation du but final. On pourra maintenant entreprendre simultanément la rédaction de plusieurs tomes, chacun destiné à un groupe particulier.

Les rédacteurs survivants de la commission primitive: VAN DE SANDE BAKHUIJZEN pour l'astronomie, KORTEWEG pour les mathématiques, LORENTZ pour la physique, BOSSCHA pour la mécanique, ayant exprimé le souhait de voir se remplir les vides qui s'étaient faits au sein de la commission, notre collègue M. le Prof. P. ZEEMAN s'est déjà déclaré prêt à en faire partie, et nous espérons que d'autres encore suivront son exemple apprécié.

Dans le courant de l'année parurent, comme d'ordinaire, cinq livraisons des *Archives Neerlandaises*, savoir les numéros 3, 4 et 5 du tome XII, et 1 et 2 du tome XIII.

Après avoir remercié le Secrétaire, le Président passa aux avis émis par MM. les Proff. A. P. N. FRANCHIMONT, L. ARONSTEIN et H. P. WIJSMAN sur un mémoire, reçu en réponse à la question I du programme pour le 1er Janvier 1908, savoir: La Société demande une étude expérimentale de la nature et de la composition chimiques d'une ou plusieurs

espèces de tannins, non encore examinés ou dont la connaissance est insuffisante. Des trois membres du jury susnommés, le premier se déclara contre, les deux autres pour le décernement de la médaille d'or. Après une délibération dans laquelle chacun des trois membres défendit son jugement, la décision fut soumise à un vote, en conséquence duquel le couronnement du mémoire fut décidé par 34 voix contre 32. L'ouverture de l'enveloppe apprit que l'auteur était M. le Dr. J. Dekker, pharmacien militaire de 2de classe aux Indes Néerlandaises.

M. le Prof. L. Bolk donna ensuite lecture de l'avis de la Commission chargée d'indiquer un sujet appartenant au domaine de l'Anthropologie, et auquel serait consacré le subside bisannuel accordé par les Directeurs. La Commission qui, avec son rapporteur, s'était composée de MM. les Proff. Th. Mac Gillavry, J. W. van Wijhe et A. Nieuwenhuis, proposait de charger M. le Dr. J. Sasse, médecin à Laren, de rassembler une bibliographie relative à l'ethnologie de notre patrie, où l'enumération des écrits sur ce sujet serait accompagnée d'un résumé de ces ouvrages.

Cette proposition, ayant été agréée par les Directeurs, fut admise par l'assemblée à l'unanimité des voix.

Puis, M. le Prof. A. W. Nieuwenhuis fit, sur l'invitation des Directeurs, une conférence sur les sciences ethnologiques, leur signification et leur utilité, au point de vue des conditions sociales dans l'Archipel des Indes Néerlandaises. Cette conférence sera reproduite à la fin de ce programme.

Après que de nouveaux sujets de concours eurent été adoptés, l'assemblée nomma Membre national de la Société M. le Dr. F. Schuh, professeur à l'Université technique de Delft, qui en même temps deviendra membre de la Commission Huygens, et comme Membre étranger M. Ch. Adam, à Nancy.

ANNEXE.

NOTE RELATIVE À LA REMARQUE DE HUYGENS SUR LES DÉMONSTRATIONS GÉOMÉTRIQUES DE LA DIOPTRIQUE DE DESCARTES.

Descartes lui-même a reconnu que ses démonstrations géométriques, concernant les propriétés dioptriques de surfaces réfringentes en forme d'ellipsoïdes et d'hyperboloïdes de révolution, laissaient à désirer. Dans sa lettre à Mersenne du 25 décembre 1639 (*Oeuvres*, éd. d'Adam et Tannery, II, 637) il se défend contre les remarques de quelques géomètres dont Mersenne lui semble avoir fait part. „Il me semble",

écrit-il, „qu'ilz (c. à. d. vos Géomètres) n'ont pas grande grace à dire „qu'il y a quelque chose en cela qui ressent son apprentif; car ilz ne „sçauroient nier que cet apprentif ne leur ayt donné leçon en cela „mesme. Il est vray pourtant que l'explication s'en peut faire beaucoup „plus briesvement que je ne l'ay faite, ce que ie pourrois dire avoir „fait à dessein pour monstrer le chemin de l'Analyse, que ie ne croy „pas qu'aucun de vos Géometres sache, & à laquelle les lignes BF, „NM des figures aux pages 94 & 105 sont nécessaires; car c'est le seul „employ de ces lignes qui rend mon explication trop longue. Mais la „vérité est que i'ai manqué par une négligence qui m'est fatale en „toutes les choses faciles, ausquelles ne pouuant arrester mon attention, „ie suis le premier chemin que ie rencontre: comme icy, la vérité estant „trouvée par l'Analyse, l'explication en estoit bien facile, & le chemin „le plus à la main estoit celuy de cette mesme Analyse. Toutesfois ie „me suis aperceu de ma faute dés avant que le livre fust publié et l'ay „corrigée dès-lors en mon exemplaire."

Descartes donne ensuite une simplification de ses démonstrations en supprimant deux triangles auxiliaires superflus. On peut remarquer que la démonstration pourrait encore être abrégée davantage si l'on se référait simplement à la Prop. 3 du sixième livre d'Euclide (proportionnalité de deux côtés d'un triangle avec les segments dans lesquels la bissectrice de leur angle divise le troisième côté), laquelle se trouve implicitement démontrée dans le long raisonnement de Descartes: combinée avec la règle des sinus des angles d'un triangle elle donne immédiatement le résultat cherché.

Au premier abord on estimerait que sa défense s'applique difficilement à la proposition visée plus spécialement par Huygens. En effet, il s'agit ici de la mesure de l'indice de réfraction du verre au moyen d'un prisme dont la base est un triangle rectangle à angles aigus sensiblement inégaux (fig. 1). Un rayon AL (voir l'ouvrage cité, T. VI, p. 212) tombe perpendiculairement sur la face RQ et est réfracté en B de manière à rencontrer en I le prolongement de la face QP. Descartes, se propo-

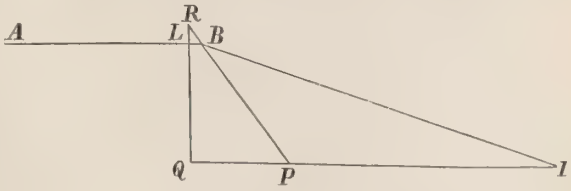


Fig. 1.

saut de tirer du triangle BPI l'indice de réfraction, décrit du point B comme centre (fig. 2) un arc de cercle passant par P et après avoir fait l'arc PN égal à PT, tire la droite BN, laquelle rencontre le prolongement de IP en H. Puis après avoir, du même centre B, décrit l'arc HO il dit: „on aura la proportion entre les lignes HI et OI pour la mesure „commune de toutes les refractions qui peuvent entre causées par la „différence qui est entre l'air et le verre qu'on examine." Il ne donne pas de démonstration, mais il est clair que, si l'on se borne à l'emploi des lignes de la figure, elle ne peut pas être très simple, parce qu'aucun des angles i et r, qui par le rapport de leurs sinus font connaître l'indice de réfraction, n'entre dans la figure. Aussi, il paraît, par un passage de la lettre de Huygens à van Schooten, que la démonstration trouvée par van Gutschoven et ensuite par van Schooten a été considérée comme une difficulté vaincue (demonstratio, quam a Gutschovio acutè inventam atque a te postmodum breviorem effectam dicebas). C'est encore la proposition citée d'Euclide qui y mène le plus directement, mais il faut ensuite, pour arriver au but, employer quelques relations goniométriques, lesquelles, quoique très connues aujourd'hui, ne peuvent être supposées comme ayant été d'un emploi courant parmi les géomètres du temps de Descartes.

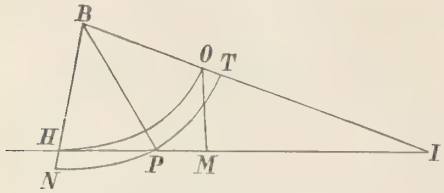


Fig. 2.

Huygens substitue à la construction de Descartes celle beaucoup plus simple de mener par P (fig. 3) la perpendiculaire PX à BP. Cette droite, étant la normale sur la face réfringente du prisme, fournit immédiatement le triangle PXI, dans lequel, si l'on suppose renversé le cours du rayon, l'angle PXI est le supplément de l'angle d'incidence i et $XPI = r$, l'angle de réfraction, ce qui donne $n = PI : XI$. L'identité évidente avec le rapport $HI : IO$, indiqué par Descartes, fait voir que l'arc HO décrit dans la construction de Descartes est superflu, parce qu'une droite NT (fig. 2) fournit, par son point d'intersection avec le prolongement de

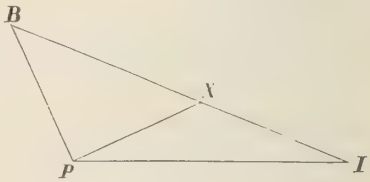


Fig. 3.

IP combiné avec le point T le même résultat que les points P et X dans la construction de Huygens et H et O dans celle de Descartes.

Les constructions de Huygens et de Descartes ont ceci de commun qu'elles expriment l'indice de réfraction par le rapport de deux lignes passant par un même point et situées dans les directions du rayon incident et du rayon réfracté. Elles se rattachent donc directement à la forme originale donnée par Snellius à la loi de la réfraction et que l'on pourrait énoncer comme il suit: une même normale à la surface réfringente coupera le rayon réfracté et le prolongement du rayon incident en des points, dont les distances au point d'incidence auront un rapport constant, savoir l'indice de réfraction. En effet, si l'on considère dans la figure 4 IB comme le rayon incident, BA comme rayon réfracté, Snellius aurait trouvé l'indice de réfraction par le rapport $AB : CB$ des distances au point d'incidence B des points A et C où le rayon réfracté BA et le prolongement BC du rayon incident IB sont coupés par une normale, telle que AN, sur la surface réfringente PBN. Ce rapport est évidemment le même que celui de $IP : IX$ déduit par Huygens de la loi de la réfraction telle qu'elle fut formulée par Descartes, le même aussi que celui de $IH : IO$ donné sans démonstration par Descartes.

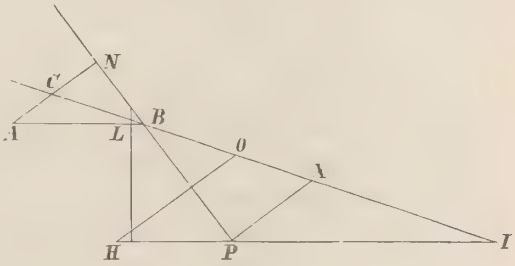


Fig. 4.

Il résulte de l'examen des manuscrits de Huygens, fait par M. Korteweg, que Huygens, lorsqu'il communiqua sa construction à van Schooten, n'avait pas encore pu consulter le manuscrit de Snellius.

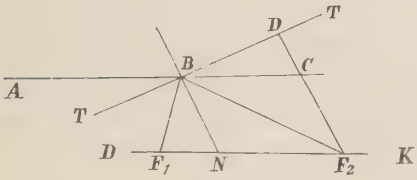


Fig. 5.

Le principe de Snellius appliqué directement, produit également une simplification considérable dans les démonstrations si compliquées des propriétés dioptriques de l'ellipse et de l'hyperbole que Descartes donna dans sa *Dioptrique*. Ainsi, dans l'ellipse, dont le grand axe est DK (fig. 5) et F_1 et F_2

sont les foyers, un rayon AB parallèle à l'axe DK, incident au point B, où la tangente est TT, la normale BN, sera réfracté vers F_2 lorsque l'indice de réfraction n est $DK : F_1 F_2$, parce que la perpendiculaire $F_2 D$ abaissée sur la surface réfringente TT découpe du rayon réfracté la ligne BF_2, du prolongement du rayon incident AB la ligne $BC = NF_2$ et que le rapport $F_2B : CB = F_2B : F_2N$ est aussi égal à $(F_2 B + BF_1) : (F_2 N + NF_1) = DK : F_1 F_2$. Dans l'hyperbole, si l'on observe que la normale au point d'incidence est bissectrice du *supplément* de l'angle compris entre les deux rayons vecteurs, la démonstration est tout aussi simple.

On voit par ces exemples que le principe de Snellius se prête plus facilement aux constructions et démonstrations géométriques, tandis que la loi formulée par Descartes convient mieux aux considérations analytiques. Aussi est-ce bien par cette voie, comme le dit Descartes dans sa lettre à Mersenne, que, malgré l'apparence contraire, Descartes a trouvé que l'indice de réfraction, au moyen du triangle HBI de la figure 2, est exprimé par le rapport $IH : IO$. C'est ce qui ressort de sa lettre du 13 novembre 1629 (Adam et Tannery, T. I, p. 62 et 63) où il enseigne à Ferrier la manière de tracer l'hyperbole, qui doit servir de ciseau à tailler un verre en forme d'hyperboloïde, appropriée pour une espèce de verre donnée.

Il recommande l'expérience de la figure 1 qu'il complète en faisant, comme dans la figure 2, l'angle HBP égal à PBI. Puis du point H comme centre avec le rayon HB, et de I comme centre avec le rayon IB il décrit deux arcs du cercle, qui coupent la base HI en deux points. Le point qui occupe le milieu entre ces points d'intersection est indiqué par Descartes comme le sommet de l'hyperbole à décrire, dont ensuite il apprend à trouver autant de paires de points qu'on désire. Désignons par Q ce sommet.

Selon Descartes le rapport $QI : QH$ sera constant pour chaque espèce de verre. Or, d'après la construction on aura $QI = \frac{1}{2}(HI + IB - HB)$: $QH = \frac{1}{2}(HI - IB + HB)$, c'est-à-dire:

$$\frac{QI}{QH} = \frac{HI + (IB - HB)}{HI - (IB - HB)}.$$

D'autre part, en déterminant, au moyen de la règle des sinus des angles d'un triangle les rapports des côtés du triangle HIB, dont les angles sont $HBI = 180° - 2i$, $BIH = i - r$, $BHI = i + r$, on trouve:

$$\frac{QI}{QH} = \frac{\sin i + \sin r}{\sin i - \sin r} = \frac{n+1}{n-1}$$

d'où il suit immédiatement que $HI : (IB - HB) = n$.

L'expérience proposée à FERRIER fournit ainsi les moyens de construire l'hyperbole d'une manière tellement simple et élégante qu'il semblerait qu'elle a été imaginée expressément dans ce but, et en rapport direct avec les propriétés analytiques de la courbe.

Elle est d'ailleurs particulièrement propre à montrer que dans la réfraction c'est le rapport des sinus et non celui des angles d'incidence et de réfraction qui reste constant, puisque dans ce dernier cas, avec un angle R (fig. 1) de 40°, le point I, où le rayon réfracté rencontre le prolongement de la face QP du prisme, s'éloignerait du pied de la perpendiculaire par B, 1,8 fois plus qu'il ne le fait en réalité.

Par contre l'expérience ne se prête pas bien à la mesure de l'indice de réfraction, par suite de la dispersion, qui cause en I un spectre très étendu. Aussi DESCARTES ne l' a-t-il pas faite lui-même. Dans la minute de sa lettre du 2 février 1632 à GOLIUS il semble même vouloir s'en défendre d'avoir jamais fait une recherche expérimentale pour trouver la loi de la réfraction. Après lui avoir recommandé une autre expérience il écrivit (ADAM et TANNERY, T. I, p. 239): „Si vous n'avez point „encore pensé au moyen de faire cette experience, comme ie sçay que „vous avez beaucoup de meilleures occupations, peut-estre que celuy-ci „vous semblera bien aussi aisé, que l'instrument que décrit VITELLION. „Toutefois ie puis bien me tromper, car ie ne me suis point servi ni „de l'un de l'autre, & toute l'expérience que i' ay jamais faite en cette „matiere, est que ie fis tailler un Verre, il y a environ cinq ans, dont „M. MYDORGE traça luy mesme le modelle; & lors qu'il fut fait, tous „les rayons du Soleil qui passaient au travers s'assemblaient tous en „un point, iustement à la distance que i' avois predite. Ce qui m'assura, „ou que l'Ouvier avoit heureusement failly, ou que ma ratiocination „n'estoit pas fausse".

Ce passage se trouve supprimé dans la lettre autographe conservée à Leiden; il n'en résulte pas moins que DESCARTES, en ce qui regarde la loi de la réfraction, n'a tout au plus fait qu'une expérience de vérification et cela encore dans des circonstances qui ne permettaient nullement de constater expérimentalement laquelle des deux lois, celle du rapport constant des sinus ou celle du rapport constant des angles est

la véritable. Ce n'est pas la distance de l'image focale du soleil, qui puisse y suffire.

Remarquons à ce sujet que c'est à tort que BRANDES dans son article „Brechung der Lichtstrahlen" de „GEHLER's Physikalisches Wörterbuch (T. I p. 1133) prétend que les observations communiquées par VITELLO dans l'ouvrage connu: Opticae Thesaurus Alhazeni Arabis etc. publié en 1572 par F. RISNER, sont trop peu exactes pour en tirer la vraie loi de la réfraction. A la page 412 de cet ouvrage on trouve un tableau contenant pour des angles d'incidence variant de dix à dix degrés, depuis 10° jusqu'à 80°, les angles de réfraction déduits d'observations faites pour trois combinaisons de milieux différents, savoir air-eau, air-verre et eau-verre. Si l'on calcule les indices de réfraction d'après la loi de SNELLIUS on trouve:

Angle d'incidence	1. air-eau	2. air-verre	3. eau-verre
10°	1,29	1,43	1,05
20	1,28	1,47	1,08
30	1,31	1,50	1,10
40	1,33	1,52	1,12
50	1,33	1,53	1,13
60	1,33	1,53	1,14
70	1,33	1,51	1,13
80	1,29	1,47	1,11
Moyennes	1,31	1,49	1,11

Ces mesures doivent, au contraire, être considérées comme remarquablement satisfaisantes, si l'on a égard aux moyens d'observation employés. Elles montrent d'une manière tout à fait probante la constance du rapport des sinus, fournissent pour les indices de réfraction des valeurs trés approchées et permettent même de vérifier la relation: $n_{\text{air-verre}} = n_{\text{air-eau}} \times n_{\text{eau-verre}}$.

DESCARTES ne s'est jamais vanté d'avoir prouvé la loi de la réfraction par l'expérience. Il est l'auteur d'une ratiocination théorique, tendant à prouver que la loi des sinus doit être celle de la nature. Nous savons maintenant que sa théorie était aussi erronée que celle de NEWTON, parce que de même que cette dernière elle suppose que la vitesse de la propagation de la lumière est la plus grande dans le milieu le plus réfringent. Mais les contemporains de DESCARTES, ne pouvant pas reconnaître cette erreur, s'émerveillaient que le raisonnement seul

pût faire découvrir des lois naturelles et y voyaient le triomphe de la philosophie abstraite. C'était là ce qui enthousiasmait des savants tels que GOLIUS et CONSTANTIN HUYGENS, et prêtait aussitôt à la loi de DESCARTES un éclat nullement proportionné à son importance pour la physique de ce temps, spécialement la Dioptrique. Celle-ci, en effet, pouvait très bien être traitée en admettant, à l'exemple de KEPLER, que jusqu'à 30 degrés la réfraction suivait la loi des rapports constants des angles d'incidence et de réfraction.

J. B.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI : JUSQU'AU 1er JANVIER 1909.

I.

La Société demande une étude physico-mathématique du phénomène des vents de terre et de mer :

a. dans le cas d'une côte indéfinie.

b. dans le cas d'une langue de terre.

c. dans le cas d'une île ronde.

III.

La Société demande un aperçu critique des diverses théories des phénomènes thermo-électriques, en y ajoutant, si l'occasion s'en présente, de nouvelles considérations relatives à ce sujet.

IV.

La Société demande une étude théorique des propriétés magnétiques des corps, fondée sur la théorie des électrons.

V.

On demande des recherches expérimentales sur l'influence de l'âge d'un Sol (solution colloïdale) sur sa sensibilité (faculté de coagulation) pour les électrolytes. Cette étude doit se rapporter à plusieurs sols et plusieurs électrolytes.

VI.

On demande d'examiner l'influence que les radiations émises par le radium et d'autres analogues exercent sur la sensibilité d'un sol vis à vis des électrolytes.

VII.

La Société demande un aperçu des galles de Phytoptides qu'on rencontre en Hollande, une description précise de leurs habitants, et des détails sur la vie de quelques espèces de Phytoptides.

DÉLAI : JUSQU'AU 1er JANVIER 1910.

I.

La Société demande un aperçu critique des recherches qui ont été faites jusqu'ici au sujet des changements de génération des espèces de champignons de la rouille du genre *Melampsora* CASTAGNE, et de nouvelles recherches relatives à une ou plusieurs espèces de ce genre, dont la variation de génération n'a pas encore été établie avec certitude.

II.

A propos des considérations exposées dans les *Archives Néerlandaises*, (2), 11, 273, 1906, la Société demande des recherches nouvelles, expérimentales ou illustrées par des expériences, sur les phénomènes de sympathie et d'antipathie des horloges.

III.

La Société demande une étude biologique, originale et developpée, sur la fécule, surtout au point de vue des transformations que cette substance subit sous l'influence d'enzymes, de sécrétions animales et de micro-organismes. Elle recommande d'examiner si, et le cas échéant jusqu'à quel point, ces recherches révèlent des différences entre les espèces de fécule importantes pour la nutrition de l'homme, telles que

l'arrowroot, la fécule de tapioca ou de cassave, la fécule de riz et ce qu'on appelle la fécule de pomme de terre.

IV.

On demande une étude minutieuse d'au moins deux Chytridinées, vivant en parasites sur des plantes cultivées, et dont la vie est encore imparfaitement connue jusqu'ici; on étudiera les phénomènes pathologiques que ces champignons produisent chez la plante nourricière, et les moyens à employer pour combattre les maladies qu'ils occasionnent.

V.

La Société demande qu'on recherche la signification primitive et le développement historique des cérémonies et des coutumes, d'usage autrefois, lors de la construction d'une maison ou actuellement encore en honneur, de préférence celles observées en Hollande.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des Directeurs aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui seraient reconnus comme n'étant qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le Dr. J. Bosscha, à Harlem.

LES SCIENCES ETHNOLOGIQUES, LEUR SIGNIFICATION ET LEUR UTILITÉ, CONSIDÉRÉES AU POINT DE VUE DES CONDITIONS SOCIALES DANS L'ARCHIPEL DES INDES NÉERLANDAISES.

DISCOURS PRONONCÉ

PAR

A. W. NIEUWENHUIS,

dans l'Assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences du 23 mai 1908.

Le grand archipel, composé de milliers d'îles, qui s'étend entre l'Asie et l'Australie, appartient, sauf les Philippines, situées au nord et qui sont une possession américaine, presqu' entièrement à la Hollande. Le voisinage de deux grands continents a fait que les végétaux, les animaux et l'homme, venus de ces continents, se sont répandus sur ce monde insulaire, dont la flore, la faune et la population présentent ainsi un caractère surtout asiatique, mais en partie aussi, surtout à l'est, un caractère australien. Pour ce qui regarde la population de ces îles, celle-ci provient même entièrement de l'Asie, et pendant plusieurs siècles avant notre ère les diverses tribus de la Malaisie et de la Polynésie, parties de l'Asie Sud-Est, ont passé la mer vers l'est et se sont avancées jusqu'aux confins de l'Amérique du Sud.

Les descriptions de voyage et les ouvrages qui traitent des diverses îles ou de parties d'îles nous donnent au point de vue de *l'ethnographie* de l'Archipel Indien l'idée d'un grand nombre de peuplades très différentes les unes des autres, à mœurs et coutumes fort dissemblables. L'étude scientifique de la carte ethnographique de cette région du globe, très embrouillée à première vue, a pourtant appris que ces diverses races humaines, aussi bien que leurs mœurs et coutumes, peuvent être ramenées à quelques formes types, de sorte qu'il est possible de les considérer d'une manière assez générale, ce qui est d'un grand intérêt à un point de vue scientifique et d'une grande importance au point de vue de la politique pratique.

C'est ainsi que *l'anthropologie* de ces peuplades, qui s'occupe surtout de l'étude des caractères corporels, tels que la taille, la couleur et la forme des membres, nous apprend que toute la population de nos Indes appartient à deux grands groupes: les Malais et les Papouas; il semble d'ailleurs qu'il existe encore des descendants d'une population primitive de l'Archipel (Toalas), qui seraient moins développés au double point de vue physique et moral. En dehors de la Nouvelle Guinée et des îles avoisinantes, les Malais occupent tout l'Archipel; ils ne sont pas homogènes; en ce sens qu'ils forment des tribus présentant beaucoup de similitude au point de vue corporel, mais qui, ayant émigré de l'Indo-Chine à des époques très différentes, se sont développées pendant longtemps d'une façon indépendante en des îles séparées, ont atteint par là un degré de civilisation fort inégal et présentent par conséquent beaucoup de caractères particuliers.

L'ethnologie comparée nous fournit les autres données relatives aux idées générales concernant les tribus des Indes orientales; car c'est en combinant les données ethnographiques des descriptions de voyage et des autres ouvrages concacrées à l'éthnographie que nous nous faisons une idée exacte des conditions d'existence de ces tribus et des principes de leur conception de la nature, laquelle, de concert avec leur religion, régit tous leurs faits et gestes; par là aussi nous comprenons le rapport de ces idées philosophiques avec leur art, leur industrie et leur commerce, tous sujets que l'on étudie, pour les peuples plus élevés dans l'échelle de la civilisation, dans autant de sciences distinctes. Mais pour ces peuplades de l'Archipel Indien, toutes ces questions peuvent être étudiées simultanément, parce que dans des sociétés aussi peu développées les manifestations de l'existence humaine sont relativement simples.

Quel que soit le domaine dans lequel on étudie les peuplades Malaises de l'Archipel, et quel que soit le point de vue auquel on se place, partout on voit qu'il faut admettre une séparation en deux grands groupes: d'abord les peuplades encore primitives de l'Archipel même, qui offrent partout les mêmes caractères fondamentaux dans leur manière de vivre, dans les connaissances qu'elles ont acquises et dans leurs religions. Elles vivent à l'intérieur des grandes îles, à l'exception de Java, et dans la partie orientale de l'Archipel. Puis viennent les peuplades de Java, l'ancien centre de la civilisation hindoue, et les peuples sur lesquels Java a exercé une grande influence civilisatrice, tant au point de vue social que moral. Cette influence leur a surtout fait faire des progrès

au point de vue politique, et il s'est formé maintenant de grands états despotiques, là où il n'y avait autrefois que de petites tribus indépendantes, et souvent en guerre les unes avec les autres. A côté de ce puissant facteur de progrès, les Hindous ont introduit dans l'Archipel l'art de lire et écrire, et ils ont certainement contribué pour beaucoup au développement de l'agriculture, du commerce, de la navigation et de l'industrie.

Entre ces deux groupes il y a des transitions lentes, formées surtout dans les grandes îles par les tribus de l'intérieur, plus ou moins assujetties à la population côtière, actuellement mahométane.

La constitution ethnologique des grandes îles est la suivante. Comme peuples aborigènes on trouve à l'intérieur de Sumatra les Bataks, à Bornéo les Dajaks, à Célèbes les Toradjas. Les tribus apparentées qui les entourent sont soumises à la population côtière, que l'on distingue généralement par le nom de Malais. D'après ce que j'ai moi-même pu constater à l'intérieur de Bornéo, et ce que j'ai observé en étudiant les autres tribus primitives de l'Archipel, la façon généralement admise aujourd'hui de concevoir l'essence et l'existence de ces peuplades aborigènes de l'Archipel est tout à fait fausse, et en citant l'exemple des Dajaks je compte vous prouver combien on est dans l'erreur à ce sujet.

On se représente le mieux le pays habité par les Dajaks comme une contrée montagneuse de médiocre altitude, où des pluies abondantes donnent naissance à beaucoup de grandes rivières, et qui, par la fertilité de son sol et son climat chaud, est entièrement couverte de forêts tropicales. Les Dajaks forment dans cette contrée une population fort peu dense, de 1 à 2 habitants par kilomètre carré, contre 150 à Java. Ils sont séparés en une centaine de tribus peut être, comptant chacune 200 à 2500 âmes, indépendantes les unes des autres et dont les rapports ne sont pas toujours des plus amicaux. Ils vivent surtout de l'agriculture, mais s'adonnent aussi à la chasse et à la pêche.

L'idée que l'on se fait généralement des Dajaks et des autres peuplades du même genre aux Indes Néerlandaises, c'est que ce sont de vrais coupeurs de têtes („koppesnellers"), dont quelques tribus sont anthropophages, que presque toutes sacrifient de temps en temps des victimes humaines, et on admet que leur faiblesse numérique résulte des perpétuels combats que se livrent entr'elles ces peuplades guerrières et sanguinaires, ainsi que de leurs vices sexuels.

Mais cette image est heureusement tout aussi fausse que celle de

nos ancêtres du 16e et du 17e siècles, quand on les décrit comme des hommes barbares et féroces, qui brûlaient vifs leurs concitoyens, les écartelaient, leur arrachaient les chairs au moyen de tenailles rougies, les écorchaient tout vivants, décapitaient leurs prisonniers de guerre etc. Au lieu de trouver des guerriers sauvages, avides de sang, adonnés à des vices déshonorants, je n'ai rencontré au cours de mes voyages que des peuplades agricoles craintives, peu développées, mais offrant de bonnes dispositions naturelles, et vivant dans des conditions excessivement désavantageuses; elles sont décimées par des maladies meurtrières, contre lesquelles elles sont impuissantes à lutter, croupissent dans une ignorance qui les empêche d'exploiter les ressources naturelles qui sont à leur disposition, et sont douées d'une organisation sociale primitive, les mettant à la merci de l'étranger. Cette manière de voir est très importante à un point de vue scientifique, mais elle doit aussi avoir une grande influence sur les mesures administratives à prendre à leur égard; voilà pourquoi je voudrais y insister plus longuement.

Voyons d'abord leur barbarie et leur vaillance. On sait que leur façon de faire la guerre consiste en meurtres ou en attaques imprévues, avec l'avantage d'une forte supériorité numérique. C'est surtout dans leurs expéditions guerrières qu'ils acceptent toutes les privations dans la forêt vierge, pour attendre une bonne occasion de frapper leur coup, sans danger pour eux-mêmes. Aussi femmes, enfants et vieillards tombent-ils alors victimes de leurs surprises.

Pour les fils de chefs il est bon, mais pas indispensable, de se faire une renommée de bravoure; ceux qui en ont le courage et les moyens achètent, ou font acheter, chez d'autres tribus de vieilles femmes esclaves, que le jeune homme abat à coups de hache ou de couteau, et dont il place ensuite la tête sur la tombe d'un proche parent.

Dans les cérémonies, où les jeunes gens sont admis parmi les hommes de la tribu, leur plus grand acte de courage consiste à toucher un crâne de la pointe de leur épée. Un crâne est l'objet d'une telle horreur, qu'on le croit capable de mettre en fuite l'esprit du tonnerre, lorsqu'à l'approche d'un violent orage on s'élance hors de sa demeure, un crâne en mains.

Comme tout ce qui est étrange les terrifie, nous avons toujours eu à lutter contre leur caractère craintif, sans jamais éprouver leur courage. La couleur différente de notre peau, notre plus grande taille, les poils de notre corps étaient autant de causes de terreur. Aussi avions-nous

pris l'habitude de nous raser régulièrement pendant notre voyage. Lorsque notre provision de savon fut presque épuisée, l'un de nous laissa croître sa barbe, et, bien que pendant plusieurs mois il eût été accueilli amicalement par les membres de la tribu, on se mit à le fuir, surtout les femmes et les enfants.

Ce qui ne plaide pas non plus en faveur de leur férocité, c'est que la lutte entre deux tribus, pour autant qu'elle donne lieu à un combat, est terminée par une blessure sérieuse ou la mort d'un homme, dont la tribu prend alors la fuite. La douceur de leur caractère se reconnaît particulièrement aux peines qu'ils infligent; ils n'appliquent ni la peine de mort ni les mutilations, même pas pour meurtre. Ce n'est que quand la communauté se croît menacée de cas de sorcellerie, d'empoisonnement ou de folie que le coupable est parfois massacré, moins par mesure de répression que de sécurité publique. Leur sensibilité se manifeste particulièrement dans les circonstances ordinaires de la vie, par leur crainte de se rendre ridicule ou odieux aux yeux des autres membres de leur tribu, ce qui a, au point de vue de la prévention des délits, le même effet dans leur société que la justice et la police dans la nôtre Aussi trouvaient-ils plus naturel de me voir éprouver ce sentiment-là plutôt que le désir de voir des peuples et des pays étrangers; ce qui fait que, s'ils m'ont accompagné dans une expédition sur le territoire des Kenjas, une tribu fort redoutée, c'est pour que je n'eusse pas à rougir devant mes compatriotes de l'insuccès de mon entreprise.

Je me rappelle encore que deux ans après ma première visite au district du Mahakam supérieur, que jamais un Européen n'avait encore traversé, on me raconta que le plus grand souci de la population avait été son ignorance de nos usages, qui les empêchait de me recevoir et de me congratuler convenablement; mais mon commerce facile les avait immédiatement mis à l'aise.

Ces prétendus sanguinaires coupeurs des têtes agissent d'une façon correspondante à l'égard de leurs semblables. Et du même genre sont leurs dispositions vis à vis de tout ce qui les entoure. Ainsi la façon dont ils envisagent les bêtes est parfaitement exprimée dans un de leurs récits de la création, où il est raconté comment les grands esprits formèrent d'écorce des arbres à la fois les hommes et les animaux domestiques, et leur donnèrent la vie en leur faisant manger du riz. Ils considèrent les animaux auxquels ils font la chasse comme plus puissants qu'eux-mêmes; si quelqu'un part pour la chasse ou la pêche, on ne

peut pas lui souhaiter le succès, car les poissons ou le gibier pourraient l'entendre et se cacher. Lorsqu'un chasseur a tué une panthère, de petite race à Bornéo, il a à accomplir de longues cérémonies religieuses pour le salut de sa propre âme, et de celle de ses chiens et ustensiles de chasse, avant d'être redevenu normal, et de huit jours il ne peut plus se remettre en chasse.

Ce n'est pas seulement aux bêtes, mais aussi aux plantes et même aux pierres, surtout quand elles ont une forme remarquable, qu' ils attribuent des propriétés humaines de perception et de raisonnement, et c'est ainsi qu' ils tâchent de s'expliquer tous les phénomènes qui se produisent dans leur entourage.

On voit par là qu' ils ne se considèrent pas du tout comme supérieurs à ce qui les entoure, et à maint point de vue ils se sentent inférieurs au sanglier et à d'autre gibier. Cette crainte et cette poltronnerie se manifestent surtout vis à vis des influences incompréhensibles exercées par la maladie et les revers en général. J'ai dit que la maladie les décimait, et leur faible développement intellectuel ne leur assure qu' une existence précaire, au prix d'un grand labeur, malgré que le milieu dans lequel ils vivent ne soit pas désavantageux pour des laboureurs. Ils ont en quelque sorte conscience de cette supériorité funeste de leur entourage et de l'empire qu'il exerce sur eux-mêmes, et ils les attribuent à une légion de mauvais esprits, peuplant toute la nature, et disposant de leur sort; aussi sont-ils remplis de crainte à leur égard et tâchent-ils de les attendrir journellement par des cérémonies et des offrandes. Ces mauvais esprits sont les exécuteurs de la volonté de divinités supérieures, qui punissent par des revers, la maladie et la mort toutes les peccadilles humaines. L'infraction aux usages traditionnels constitue un des péchés les plus graves aux yeux des esprits, et sous l'influence des nombreuses maladies et des revers qui accablent ces peuplades, il s'est developpé parmi elles un système très compliqué de règlements, qui leur prescrivent comment il faut agir dans diverses circonstances; comme elles n'osent pas s'écarter de ces règlements, la liberté d'action de ces tribus disséminées sur un vaste territoire est entravée par des liens si étroits que nous pouvons à peine nous en faire une idée.

C'est ainsi qu'une colonie souffrant de la famine n'ose pas toucher au champ de blé mûr, lorsque le chef est absent, et laisse la récolte se perdre, parce que la loi exige que le chef en ait la première part. Le chef a-t-il donné le signal d'une nouvelle opération dans la culture du

riz, comme le sarclage, toute la tribu doit considérer les opérations préliminaires comme terminées, quelles que soient à ce moment les exigences de la culture. Ce qu'il y a de plus grave, c'est le grand attachement aux présages, qui s'appliquent à tous les évènements de la vie et dont personne n'oserait négliger les avis. La visite quotidienne au champ, tout comme une entreprise commerciale, et plus encore une expédition guerrière, sont abandonnées, dès que des oiseaux de mauvais augure ou un chevreuil, en se faisant entendre à gauche, ont donné un avis défavorable. Voilà comment les actes de ces hommes sont régis, non pas par les exigences du moment, mais par des circonstances qui n'ont avec elles aucun rapport, parce qu'ils croient que les mauvais esprits les frappent lorsqu' ils n'observent pas l'„adat", (la loi) et que ce sont de bons esprits qui leur font les signes fatidiques.

C'est aussi sous l'empire de leurs croyances que ces agriculteurs, doux et si peu belliqueux, commettent les actes, si terribles à nos yeux, de couper des têtes et de sacrifier des victimes humaines. Ces sacrifices sont faits dans le but de rendre les esprits bienveillants par l'offrande de ce que l'on peut donner de plus précieux, et les têtes sont coupées pour donner, dans les familles notables, à un père ou à une mère qui vient de mourir un esclave dans l'autre monde. En général les expéditions par lesquelles ils se procurent leurs victimes sont entreprises comme représailles contre des tribus ennemies, et sont comme telles une façon assez inoffensive de faire la guerre. Mais il arrive parfois que, pour plus de simplicité, on surprend et massacre des marchands, ou que l'on achète de vieux esclaves, comme je l'ai dit tantôt.

Je crois avoir fait suffisamment comprendre ainsi sur quoi est basée mon opinion relative à l'individualité de ces tribus. Mais dans la nature tout se tient et les caractères particuliers de ces peuplades sont bien moins l'expression de leurs dispositions primitives que la conséquence des conditions particulièrement désavantageuses dans lesquelles elles vivent. J'ai déjà dit en passant qu'elles ont fort à souffrir de maladies meurtrières: malaria, variole, choléra, contre lesquelles elles n'ont aucun remède. Mais il sera bon de dire aussi quelques mots des mauvaises conditions économiques dans lesquelles elles se trouvent, parce qu'on se fait généralement à ce sujet des idées très fausses

D'abord leur agriculture, qui consiste en ce qu'on appelle la culture du „ladang", donne des résultats très incertains, et dans tous les cas très maigres en comparaison de la grande quantité de travail qu'elle

exige; chaque année, ou au moins tous les deux ans, les tribus doivent se procurer de nouveaux champs en déboisant un nouveau terrain et brûlant le bois abattu et séché; puis le riz est semé dans de petits trous sans que le sol ait subi un travail préalable.

On serait tenté de croire que ces tribus, armées de sarbacanes et de flèches empoisonnées, se servant de lances et de pièges, se procurent par la chasse une nourriture abondante, dans leurs forêts immenses, riches en gibier. Il n'en est rien pourtant, car leurs armes sont loin d'avoir un effet comparable à celui de nos fusils; et par ignorance ils négligent leurs chiens, et ne les dressent pas. Les maigres bestioles qui doivent faire en troupes le service de traqueurs ne sont capables que de s'emparer de menu gibier; chez les tribus dont j'étais spécialement l'hôte, ces chiens ne prenaient que les petits des sangliers, qui sont rarement capturés à l'état adulte, et alors au prix de beaucoup de temps, de peine et de danger. L'influence néfaste de leurs croyances est bien prouvée par le fait qu'il leur est défendu de manger des bêtes à cornes, c. à d. des cerfs et des bœufs sauvages qui abondent dans ces contrées. Ces hommes se figurent notamment qu'une des âmes des trépassés passe dans ces animaux, et voilà pourquoi ils ne peuvent pas les manger.

Bien que leurs rivières soient fort poissoneuses et qu'ils soient bien fournis d'instruments de pêche, ils souffrent cependant continuellement du manque de poisson, sauf aux époques de grande sécheresse, où les eaux sont très basses; pendant quelques jours ils vivent alors dans l'abondance, grâce à l'emploi d'un poison tuant les poissons. Mais, comme ils détruisent par là une quantité de petits poissons, ils dépeuplent les rivières; c'est ainsi que pendant notre séjour dans l'intérieur de l'île le poisson manquait dans les environs des villages, alors que nous pouvions le capturer en quantité suffisante lorsque nous traversions une contrée inhabitée.

Ainsi donc les moyens employés par ces faibles tribus pour se procurer leur nourriture sont fort défectueux, et l'on peut dire qu'il en est de même de la façon dont ces hommes confectionnent leurs vêtements et construisent leurs demeures: au prix de grands efforts et en sacrifiant beaucoup de temps ils n'obtiennent qu'un maigre résultat. Leurs habitations sont construites en bois au milieu de la forêt, où chacun peut couper à loisir; mais ils n'ont ni scies ni haches pour abattre les arbres; pas de chariots, pas de bêtes de somme, pas de routes pour le transport des lourds matériaux de construction, qu'ils doivent traîner eux-mêmes

par monts et par vaux à travers la forêt, jusqu'à ce qu'ils puissent en faire des trains de bois flotté sur les rivières. Les maladies et l'état peu avancé de leur civilisation expliquent donc suffisamment le petit nombre d'individus qui composent ces tribus, aussi bien que leur caractère faible et farouche.

Au point de vue d'une bonne appréciation de ces peuplades et de ce que l'on pourrait attendre d'un développement plus avancé, il serait injuste d'attribuer l'infériorité de leur état à des dispositions particulièrement mauvaises. A mesure que je demeurais plus longtemps parmi elles et que je me familiarisais davantage avec les particularités de leur race et les motifs de leurs actions, je vis disparaître de plus en plus les différences de caractères humains que j'avais d'abord cru observer entre ces hommes et nous. Chez eux comme partout ailleurs, on voit se développer les talents que leur genre de société favorise. Bien qu'ils ne sachent ni écrire ni lire, — ils croient que quand nous lisons l'écriture nous souffle les mots dans l'oreille —, et que la plupart d'entr'eux ne sachent compter que sur les doigts des mains et des pieds, et à l'aide de petits bâtons ou de petits cailloux; bien qu'ils n'aient pas la moindre idée de multiplication, de division etc., parce que leur société si petite et si simple ne ressent pas le besoin d'opérations aussi compliquées; à d'autres points de vue ils manifestent de bonnes dispositions. C'est ainsi que les chefs qui m'accompagnaient dans mes voyages avec leurs hommes pouvaient s'entretenir en 4 ou 5 langues avec diverses tribus. Leur industrie, chez eux surtout une industrie artistique, atteint une hauteur vraiment admirable; bien que toute connaissance élémentaire en mathématiques ou architecture fasse défaut, ils construisent pour leurs chefs des demeures colossales et dignes d'admiration. Aussi peut-on observer que par l'exercice leur mémoire et leur fantaisie sont mieux développées, à certains points de vue, que chez les Européens.

Au point de vue moral aussi ils sont relativement assez avancés, en ce sens qu'ils suivent bien plus fidèlement leurs préceptes de morale que bon nombre d'entre nous dans notre société les nôtres. Je n'ai pas pu constater chez les individus des tribus primitives les tendances perverses de sexualité que l'on observe si souvent parmi les peuples plus civilisés de l'Archipel. Ils ne s'adonnent ni au jeu ni à la boisson. Ils se distinguent avantageusement des Malais qui les entourent par le fait qu'ils sont monogames, et que même pendant une longue absence de plusieurs mois, dans des voyages lointains, l'homme est tenu tout autant que la femme

d'observer la fidélité conjugale. De fortes peines menacent l'adultère.

Mais lorsque ces tribus viennent à être soumises au régime d'exploitation des états Malais de la côte, comme c'est le cas pour toutes les tribus à la limite de la région habitée par les Dajaks, l'image de leur société change très rapidement; ils perdent alors en peu de temps leur prospérité relative et diminuent en nombre; le jeu et les boissons fortes, importées par des marchands Malais, exercent bientôt leur influence énervante, et en même temps que leurs mœurs patriarchales dégénèrent le niveau de leur moralité baisse considérablement. Le vol et l'assassinat règnent alors dans une mesure jusque là inconnue, et comme acolytes des chefs et notables Malais ils infestent leur propre pays et les contrées voisines, alors qu'on pouvait autrefois s'y aventurer en toute sécurité. La plupart des travaux écrits sur les Dajaks, et surtout ceux écrits avec le plus de talent, s'occupent précisément de ces tribus dégénérées; et c'est de là que provient cette fausse idée que l'on s'est faite des véritables Dajaks.

Il est de toute importance de se familiariser avec cette conception de l'individualité des tribus primitives de Bornéo, parce qu'en examinant avec un esprit critique les rapports relatifs à d'autres tribus du même genre on constate que la plupart des peuplades païennes des Indes orientales présentent les mêmes particularités, à quelques différences locales près. C'est surtout dans les dernières années qu'on est venu en contact avec ces peuplades primitives, d'une façon tantôt pacifique, tantôt violente. Aussi trouve-t-on dans les évènements d'aujourd' hui des preuves suffisantes pour mon assertion. Je me contenterai de parler des expéditions du capitaine Christoffel, de la marche du commandant Swart à travers Soumbawa, du rôle de la mission religieuse au cœur de Célèbes, pour m'arrêter enfin aux résultats de mes propres voyages; ce seront donc des observations faites à Sumatra, Bornéo, Célèbes, Soumbawa et Florès qui serviront à confirmer ma manière de voir.

Les preuves fournies par les expéditions du capitaine Christoffel sont très éloquentes. Cet officier reçut, il y a quelques années, l'ordre de rechercher en Bornéo central le prétendant Gousti Mat Seman, que d'autres commandants d'armée n'avaient pu atteindre, de le réduire à l'impuissance, et de pacifier ensuite le pays par une démonstration militaire. Il s'acquitta de sa mission en très peu de temps avec des forces peu nombreuses, presque sans pertes de notre côté et aussi sans que la population eût subi des pertes notables; mais aussi, la population ne songeait guère à s'opposer au commandant, dont la conduite était poli-

tique, malgré qu'une action militaire d'assez longue durée eût produit de l'effervescence dans le pays.

Sa mission dans le pays des Bataks, où l'insaisissable Si Singa Mangaradja, un prince-prêtre, très influent parmi les Bataks, devait être recherché et capturé au milieu de ces cannibales, jusque là indépendants, semblait encore plus dangereuse. Et pourtant, alors qu'il s'agissait d'un chef spirituel hautement considéré, le résultat voulu a été atteint sans pertes notables de part et d'autre; seul celui que l'on cherchait fut tué avec ses partisans.

La façon d'agir de ce commandant, qui était précisément celle qu'il fallait pour imposer à ces tribus, au caractère faible et craintif, avait, dans ce cas-ci aussi, prévenu toute résistance; il put même se procurer des guides assez fidèles, sans lesquels il aurait été impossible à sa troupe d'accomplir cette expédition à la poursuite d'un ennemi qui se dérobait sans cesse.

La ligne de conduite suivie par ce même officier à Florès semble avoir été tout à fait l'opposé de ce qu'elle était précédemment; ici on compta en peu de temps 525 indigènes tués, ce qui veut dire que le nombre des tués fut certainement bien plus élevé, alors que la vaste expédition était entreprise contre un ennemi bien plus bas dans l'échelle de la civilisation que les Bataks, et ne nous connaissant que par une expédition antérieure, qui avait piteusement échoué. Ceci ne plaiderait certes pas en faveur de la faiblesse et du manque de courage de l'ennemi, si ce n'était que de notre côté nous n'avions que 2 morts et un seul blessé. C'est en premier lieu une preuve de leur impuissance vis à vis d'une nation bien armée, et si l'on songe que le capitaine Christoffel parcourut cette île dans tous les sens, avec une petite troupe souvent harassée de fatigue, à travers la forêt vierge, l'alang-alang et des régions de hautes montagnes, on sera convaincu que la population n'a fait aucune tentative de défense bien sérieuse, sans quoi la proportion ne nous eût pas été aussi avantageuse. On doit chercher la raison de cette façon d'agir toute différente surtout dans l'ordre qu'il avait reçu de soumettre en fort peu de temps, avec une centaine d'hommes, une région montagneuse inconnue, grande comme la moitié des Pays-Bas.

Comme pendant à cette expédition, on peut citer celle que le commandant Swart entreprit dans l'île de Soumbawa, voisine de Florès, où la population se soumit sans résistance, sitôt qu'il fut débarqué, et se laissa prendre plus de 100 petits canons, 2500 fusils, 200 révolvers

et 17000 armes blanches, sacrifiant ainsi sans rétribution une grande partie de leurs biens mobiliers, dont elle avait besoin pour assurer son existence.

Une preuve remarquable du caractère accomodant d'une population indigène primitive, malgré sa barbarie et ses sacrifices humains, fut donnée par la mission religieuse parmi les Toradjas en Célèbes central. La partie orientale de la contrée habitée par cette peuplade est travaillée depuis une quinzaine d'années par des missionnaires protestants de Posso, et, bien qu'ils n'eussent pas encore fait de prosélytes, on a pu constater la grande influence que surtout les sieurs Kruyt et Dr. Adriani avaient gagné sur la population et la confiance qu'ils avaient su inspirer. Partout ailleurs les Toradjas se laissaient exciter par des Bouguinais de la côte à la résistance contre nos troupes, ce qui nous obligeait à faire des marches très fatigantes, à cause des grandes difficultés du terrain, et nous suscitait des pertes d'hommes parce que nous devions nous emparer des retranchements que les rebelles occupaient dans les montagnes. Par contre, les tribus qui avaient été mises au courant de nos intentions par les missionnaires se soumettaient sans révolte à notre domination, bien que sachant qu'elles auraient à abandonner ou modifier une grande partie de leurs usages et de leurs croyances, et auraient à remplir certaines obligations.

Qu'il me soit permis de mentionner pour finir les résultats de mes propres voyages. Je les ai commencés en 1894, lorsque j' accompagnai comme médecin l'expédition scientifique en Bornéo central; nous ne sommes pas parvenus alors à pénétrer dans les contrées encore inconnues du Bornéo oriental, malgré notre escorte de 20 Malais armés de fusils. Au retour de cette expédition, les rameurs et porteurs Kajans me déclarèrent confidentiellement qu'ils voulaient bien me conduire au milieu des leurs, si je consentais à les accompagner seul, sans escorte armée, parce qu'autrement les tribus du Mahakam, redoutées dans tout le Bornéo central, seraient trop remplies de crainte. Je me suis conformé à ce désir, et j'ai entrepris le voyage de 1896—1897 en ne prenant avec moi que quelques compagnons; j'étais complètement équipé pour rapporter des collections scientifiques, et j'étais armé tout juste assez pour n'avoir rien à craindre des nombreux malfaiteurs des régions côtieres, qui rôdaient dans ces contrées.

Un séjour de 8 mois dans la région du Mahakam supérieur me fit comprendre combien étaient dangereuses, pour nos rapports avec l'An-

gleterre, les relations qui existaient entre les tribus de part et d'autre de la frontière; de sorte qu'il était indispensable pour nous d'étendre notre influence dans ces contrées encore indépendantes. C'est pour cette raison que le Gouvernement des Indes me fit entreprendre, pour étendre notre pouvoir, une expédition qui, organisée comme celle de 1898, opéra dans ces contrées jusqu'à la fin de 1900. Dans toute cette campagne un seul coup de fusil fut tiré, une nuit, sur un voleur, et aucun des membres de l'expédition n'y perdit la vie, ni même la santé. Quant aux résultats obtenus au point de vue de la population, ils furent tels qu'un pays deux fois plus étendu que les Pays-Bas, jusqu'alors totalement indépendant, fut soumis à notre pouvoir immédiat, et que le reste de Bornéo oriental tomba sous la domination du Gouvernement des Indes, par l'occupation de l'intérieur de l'île.

Je crois avoir prouvé ainsi suffisamment que ce qui reste des tribus païennes primitives des Indes orientales forme une masse vivant dans des conditions excessivement désavantageuses, peu développée, craintive et sans force, ce qui est très intéressant au point de vue scientifique et très important au point de vue politique. Cette constatation est intéressante au point de vue scientifique, parce que les caractères individuels de ces peuplades sont la conséquence rationnelle de leurs conditions d'existence si défavorables, ce qui nous fournit une base solide pour l'étude de l'influence du milieu chez les véritables peuplades indiennes. Et au point de vue politique, l'examen critique, scientifique de nos connaissances relatives à ces peuplades présente de l'intérêt, parce qu'il nous fait connaître les mesures que nous avons à prendre à leur égard. Une fois que nous serons bien pénétrés du véritable caractère d'une population, quoique puisse prétendre une population côtière, mal disposée envers elle et envers nous par intérêt, et que nous aurons acquis la conviction que la population du centre des îles ne peut que gagner en lui donnant une administration régulière et en assurant la sécurité dans son pays, nous comprendrons que ce sont elles qui doivent être l'objet de nos premières tentatives de colonisation et d'extension de notre pouvoir. C'est surtout à Bornéo que nous en voyons la preuve. Un des résultats de mes voyages fut que le Mahakam moyen et le Mahakam supérieur furent soumis à notre domination avant que l'on connût l'intérieur du sultanat très étendu de Koutei, et alors que nous n'y avions qu'un représentant à l'embouchure du Mahakam. Et pourtant le sultan de Koutei, le potentat le plus puissant de Bornéo, tomba complètement en notre

pouvoir par notre occupation du cours supérieur de la rivière; et nous avons évité ainsi les longues luttes que nous avons eu à soutenir pendant cinquante ans dans l'état limitrophe du Barito, pour pacifier le pays et chasser la maison règnante. On voit donc combien sont grandes les erreurs que l'on professe encore aujourd'hui au sujet des populations des Indes orientales, erreurs que l'ethnologie est chargée de chasser, pour que ceux qui ont étendu sur elles leur domination puissent les gouverner de la façon la plus rationnelle possible.

Exactes et Nat-

6572

AMNH LIBRARY
100215527